

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-221852

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 F 7/039

6 0 1

G 0 3 F 7/039

6 0 1

5 0 1

5 0 1

7/004

5 0 1

7/004

5 0 1

5 0 3

5 0 3 A

7/033

7/033

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 58 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-24011

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月6日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 育合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72) 発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】 250 nm以下、特に220 nm以下の波長の露光光源の使用に好適で、良好な感度、解像度を与え、耐ドライエッチング性が優れ、露光後PEB処理まで経時させてもプロファイル等の性能変動が小さいポジ型感光性組成物を提供することである。

【解決手段】 活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する基を有する繰り返し構造単位と、脂環式基を有する繰り返し構造単位と、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する繰り返し構造単位を有する樹脂を含有するポジ型感光性組成物。

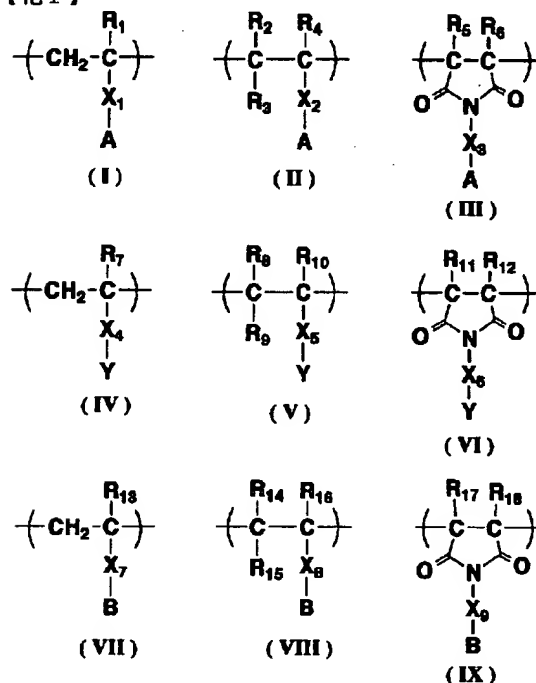
【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する基を有する繰返し構造単位を少なくとも1つと、脂環式基を有する繰返し構造単位を少なくとも1つと、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する繰返し構造単位を少なくとも1つ有する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【請求項2】 前記脂環式基を有する繰返し構造単位が、多環型の脂環式基を有する繰返し構造単位であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項3】 前記樹脂が、下記一般式(I)、(II)又は(III)で表される繰返し構造単位のうち少なくとも1つと、下記一般式(IV)、(V)又は(VI)で表される繰返し構造単位のうち少なくとも1つと、下記一般式(VII)、(VIII)又は(IX)で表される繰返し構造単位のうち少なくとも1つを有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性が増大する樹脂であることを特徴とする請求項2に記載のポジ型感光性組成物。

【化1】



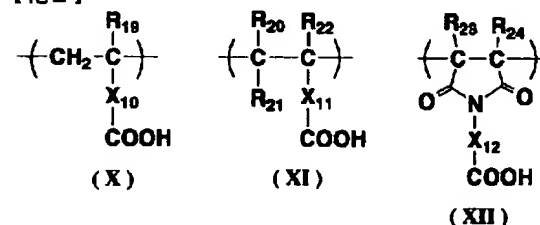
式(I)～(IX)中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_2$ 、 $\text{R}_4 \sim \text{R}_8$ 、 $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{14}$ 、 $\text{R}_{16} \sim \text{R}_{18}$ は各々同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_3 はシアノ基、カルボキシル基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{25}$ 又は $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{26})(\text{R}_{27})$ を表す。 R_9 、 R_{15} は各々同じでも異なってもよく、シアノ基、カルボキシル基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{28}$ 又は $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{29})(\text{R}_{30})$ を表す。 $\text{X}_1 \sim \text{X}_3$ は各々同じで

も異なってもよく、単結合、2価のアリーレン基、2価のアルキレン基、2価のシクロアルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{31}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{32}-$ 又は $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{33})-\text{R}_{34}-$ を表す。 $\text{X}_4 \sim \text{X}_9$ は各々同じでも異なってもよく、単結合、2価のアルキレン基、2価のシクロアルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{35}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{36}-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{37})-\text{R}_{38}-$ 基を表す。 R_{25} はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{33} は各々同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 R_{28} はアルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{37} は各々同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。また、 R_{26} と R_{27} 及び R_{29} と R_{30} が各々結合して環を形成しても良い。 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{34} は各々同じでも異なってもよく、単結合、2価のアリーレン基、2価のアルキレン基又は2価のシクロアルキレン基を表し、これら2価の基は、更にエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基あるいはウレイド基とともに2価の基を形成してもよい。 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{38} は各々同じでも異なってもよく、単結合、2価のアルキレン基もしくは2価のシクロアルキレン基を表し、これら2価の基は、更にエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基あるいはウレイド基とともに2価の基を形成してもよい。 A は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基を表す。 Y は、多環型の脂環式基を表す。 B は、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を表す。

【請求項4】 前記樹脂が、カルボキシル基を有する繰返し構造単位を少なくとも1つを有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【請求項5】 前記カルボキシル基を有する繰返し構造単位が、下記一般式(X)、(XI)又は(XII)で表される繰返し構造単位のうち少なくとも1つである請求項4に記載のポジ型感光性組成物。

【化2】



式(X)、(XI)又は(XII)中、 $\text{R}_{19} \sim \text{R}_{20}$ 、 $\text{R}_{22} \sim \text{R}_{24}$ は各々同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_{21} はシアノ基、カルボキシル基、 $-\text{CO}-\text{OR}$

39、又は $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{40})(\text{R}_{41})$ を表す。 $\text{X}_{10}\sim\text{X}_{12}$ は各々同じでも異なっているもよく、単結合、2価のアルキレン基、2価のシクロアルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{42}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{43}-$ 又は $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{44})-\text{R}_{45}-$ を表す。 R_{39} はアルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{40} 、 R_{41} 、 R_{44} は各々同じでも異なっているもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。また R_{40} 、 R_{41} が結合して環を形成しても良い。 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{45} は各々同じでも異なっているもよく、単結合、2価のアルキレン基もしくは2価のシクロアルキレン基を表す。これらの2価の基は、更にエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基又はウレイド基とともに2価の基を形成してもよい。

【請求項6】 酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中での溶解性が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【請求項7】 露光光源として、250nm以下の波長の遠紫外光を使用することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【請求項8】 露光光源として、220nm以下の波長の遠紫外光を使用することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブ리케이션工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。更に詳しくは250nm以下の遠紫外線を露光光源とする場合に好適なポジ型感光性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポジ型フォトレジスト組成物としては、一般にアルカリ可溶性樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物とを含む組成物が用いられている。例えば、「ノボラック型フェノール樹脂/ナフトキノンジアジド置換化合物」として米国特許第3,666,473号、米国特許第4,115,128号及び米国特許第4,173,470号等に、また最も典型的な組成物として「クレゾールホルムアルデヒドより成るノボラック樹脂/トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル」の例がトンプソン「イントロダクション・トゥー・マイクロリソグラフィー」(L.F.Thompson「Introduction to Microlithography」)(ACS出版、No. 2, 19号、p112～121)に記載されている。このような基本的にノボラック樹脂とキノンジアジド化合物から成るポジ型フォトレジストは、ノボラック樹脂がプラズマエッチングに対して高い耐性を与え、ナ

フトキノンジアジド化合物は溶解阻止剤として作用する。そして、ナフトキノンジアジドは光照射を受けるとカルボン酸を生じることにより溶解阻止能を失い、ノボラック樹脂のアルカリ溶解度を高めるという特性を持つ。

【0003】これまで、かかる観点からノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光物を含有する数多くのポジ型フォトレジストが開発、実用化され、0.8 μm ～2 μm 程度までの線幅加工に於いては十分な成果をおさめてきた。しかし、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。

【0004】パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。このことは光学系の解像度(線幅)Rを表すレイリーの式、

$$R = k \cdot \lambda / \text{NA}$$

(ここで λ は露光光源の波長、NAはレンズの開口数、kはプロセス定数)で説明することができる。この式からより高解像度を達成する、即ちRの値を小さくする為には、露光光源の波長 λ を短くすれば良いことがわかる。例えば64Mビットまでの集積度のDRAMの製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。更に、256MビットDRAMの量産プロセスには、i線に変わりKrFエキシマレーザー(248nm)が露光光源として採用が検討されている。更に1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造を目的として、より短波長の光源が検討されており、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等の利用が有効であると考えられている(上野巧ら、「短波長フォトレジスト材料-ULSIに向けた微細加工-」、ぶんしん出版、1988年)。

【0005】従来のノボラックとナフトキノンジアジド化合物から成るレジストを遠紫外光やエキシマレーザー光を用いたリソグラフィーのパターン形成に用いると、ノボラック及びナフトキノンジアジドの遠紫外領域に於ける吸収が強いために光がレジスト底部まで到達しにくくなり、低感度でテーパーのついたパターンしか得られない。

【0006】このような問題を解決する手段の一つが、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物である。化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0007】このような例として、光分解により酸を産

生する化合物と、アセタールまたはO, N-アセタール化合物との組合せ（特開昭48-89003号）、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ（特開昭51-120714号）、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ（特開昭53-133429号）、エノールエーテル化合物との組合せ（特開昭55-12995号）、N-アシルイミノ炭酸化合物との組合せ（特開昭55-126236号）、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ（特開昭56-17345号）、第3級アルキルエステル化合物との組合せ（特開昭60-3625号）、シリルエステル化合物との組合せ（特開昭60-10247号）、及びシリルエーテル化合物との組合せ（特開昭60-37549号、特開昭60-121446号）等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0008】同様に、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭60-3625号、特開昭62-229242号、特開昭63-27829号、特開昭63-36240号、特開昭63-250642号、特開平5-181279号、Polym. Eng. Sci., 23巻、1012頁（1983）；ACS. Sym. 242巻、11頁（1984）；Semiconductor World 1987年、11月号、91頁；Macromolecules, 21巻、1475頁（1988）；SPIE, 920巻、42頁（1988）等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素（例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル）のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系、更に特開平4-219757号、同5-249682号、同6-65332号等に記載されているアセタール化合物との組み合わせ系、及び特開平4-211258号、同6-65333号等に記載されているt-ブチルエーテル化合物との組み合わせ系等が挙げられる。

【0009】これらの系は、主として248nm領域での吸収の小さい、ポリ（ヒドロキシシチレン）を基本骨格とする樹脂を主成分に使用する為、KrFエキシマレーザを露光光源とする場合には、高感度、高解像度で、且つ良好なパターンを形成し、従来のナフトキノジアジド／ノボラック樹脂系に比べて良好な系となり得る。しかしながら、更なる短波長の光源、例えばArFエキシマレーザ（193nm）を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm領域に大きな吸収を示す為、上記化学増幅系でも十分ではなかった。また193nm領域の吸収の小さいポリマーとして、ポリ（メタ）アクリレートの利用がJ. Vac. Sci. Technol., B9, 3357（1991）に記載されているが、このポリマーは一般に半導体製造工程で行われるドライエッチングに対する耐性が、芳香族基を有する従来のフェノール樹脂に比べ低いという問題があった。

【0010】これに対し、脂環式基を有するポリマー

が、芳香族基と同様の耐ドライエッチング性を示し、且つ193nm領域の吸収が小さいことがProc. of SPIE, 1672, 66（1992）で報告され、近年同ポリマーの利用が精力的に検討されるに至った。具体的には、特開平4-39665号、同5-80515号、同5-265212号、同5-297591号、同5-346668号、同6-289615号、同6-324494号、同7-49568号、同7-185046号、同7-191463号、同7-199467号、同7-234511号、同7-252324号等の明細書に記載されているポリマーが挙げられる。しかしながら、これらポリマーは脂環式基に由来する疎水性の為か、レジスト組成に併用する酸発生化合物との相溶性が十分ではなかった。その結果として感度の低下を起こしたり、画像部における現像残り（スカム）の原因となったりすることがあった。

【0011】また、250nm以下の露光光源に適した微細パターン形成用の化学増幅型レジストでは、露光から酸分解促進の為の加熱処理（PEB処理）を行うまでの時間を経過させると、雰囲気中及び基板表面の塩基性不純物による影響（酸の失活）により、現像後のレジストパターンのプロファイルや線幅が変化するという現象がより顕著に見られた。これは、上記脂環式基を有するポリマーを使用した系では、レジスト膜表面での酸発生化合物量が少なくなる為か、これら塩基性不純物による影響をいっそう受け易くなり、露光後PEB処理までの経時により、現像後のレジストパターンのプロファイルや線幅が大きく変化するという問題があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、250nm以下、特に220nm以下の波長の露光光源の使用に好適なポジ型感光性組成物を提供することであり、具体的には、250nm以下、特に220nm以下の波長の露光光源の使用時に、良好な感度、解像度を与え、耐ドライエッチング性が優れ、露光後PEB処理まで経時させてもプロファイル等の性能変動が小さいポジ型感光性組成物を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が、酸発生基、脂環式基、酸分解性基を同一分子中に導入した樹脂を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は、下記構成である。

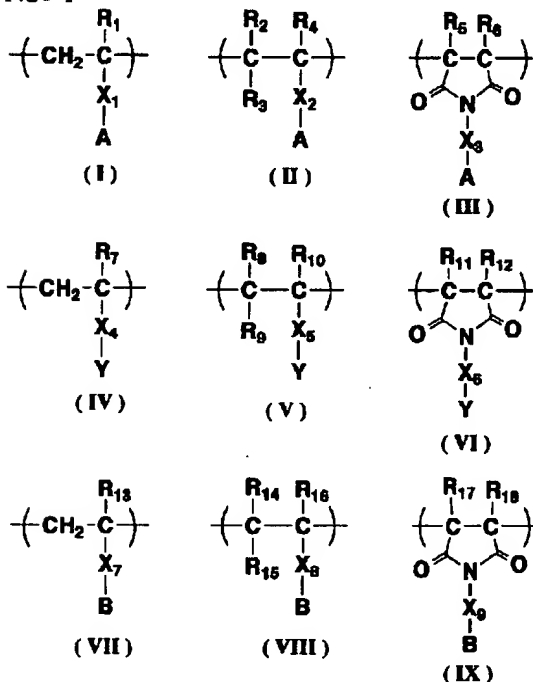
（1） 活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する基を有する繰返し構造単位を少なくとも1つと、脂環式基を有する繰返し構造単位を少なくとも1つと、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する繰返し構造単位を少なくとも1つを有する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

(2) 前記脂環式基を有する繰返し構造単位が、多環型の脂環式基を有する繰返し構造単位であることを特徴とする上記(1)に記載のポジ型感光性組成物。

(3) 前記樹脂が、下記一般式(I)、(II)又は(III)で表される繰返し構造単位のうち少なくとも1つと、下記一般式(IV)、(V)又は(VI)で表される繰返し構造単位のうち少なくとも1つと、下記一般式(VII)、(VIII)又は(IX)で表される繰返し構造単位のうち少なくとも1つを有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性が増大する樹脂であることを特徴とする請求項2に記載のポジ型感光性組成物。

【0014】

【化3】



【0015】式(I)～(IX)中、 $R_1 \sim R_2$ 、 $R_4 \sim R_8$ 、 $R_{10} \sim R_{14}$ 、 $R_{16} \sim R_{18}$ は各々同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_3 はシアノ基、カルボキシル基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{25}$ 又は $-\text{CO}-\text{N}(R_{26})$

(R_{27})を表す。 R_9 、 R_{15} は各々同じでも異なってもよく、シアノ基、カルボキシル基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{28}$ 又は $-\text{CO}-\text{N}(R_{29})$ (R_{30})を表す。 $X_1 \sim X_3$ は各々同じでも異なってもよく、単結合、2価のアリーレン基、2価のアルキレン基、2価のシクロアルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-R_{31}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-R_{32}-$ 又は $-\text{CO}-\text{N}(R_{33})-R_{34}-$ を表す。 $X_4 \sim X_9$ は各々同じでも異なってもよく、単結合、2価のアルキレン基、2価のシクロアルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-R_{35}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-R_{36}-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(R_{37})-R_{38}-$ 基を表す。

【0016】 R_{25} はアルキル基、シクロアルキル基、ア

ルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

R_{26} 、 R_{27} 、 R_{33} は各々同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 R_{28} はアルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。

R_{29} 、 R_{30} 、 R_{37} は各々同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。また、 R_{26} と R_{27} 及び R_{29} と R_{30} が各々結合して環を形成しても良い。 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{34} は各々同じでも異なってもよく、単結合、2価のアリーレン基、2価のアルキレン基又は2価のシクロアルキレン基を表し、これら2価の基は、更にエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基あるいはウレイド基とともに2価の基を形成してもよい。

【0017】 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{38} は各々同じでも異なってもよく、単結合、2価のアルキレン基もしくは2価のシクロアルキレン基を表し、これら2価の基は、更にエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基あるいはウレイド基とともに2価の基を形成してもよい。A

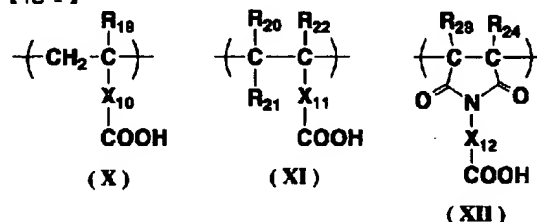
は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基を表す。Yは、多環型の脂環式基を表す。Bは、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を表す。

【0018】(4) 前記樹脂が、カルボキシル基を有する繰返し構造単位を少なくとも1つを有することを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

(5) 前記カルボキシル基を有する繰返し構造単位が、下記一般式(X)、(XI)又は(XII)で表される繰返し構造単位のうち少なくとも1つである前記(4)に記載のポジ型感光性組成物。

【0019】

【化4】



【0020】式(X)、(XI)又は(XII)中、 $R_{19} \sim R_{20}$ 、 $R_{22} \sim R_{24}$ は各々同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_{21} はシアノ基、カルボキシル基、 $-\text{CO}-\text{OR}_{39}$ 、又は $-\text{CO}-\text{N}(R_{40})$ (R_{41})を表す。 $X_{10} \sim X_{12}$ は各々同じでも異なってもよく、単結合、2価のアルキレン基、2価のシクロアルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-R_{42}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-R_{43}-$ 又は $-\text{CO}-\text{N}(R_{44})-R_{45}-$ を表す。 R_{39} はアルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基

を表す。R₄₀、R₄₁、R₄₄は各々同じでも異なっているもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。またR₄₀、R₄₁が結合して環を形成しても良い。R₄₂、R₄₃、R₄₅は各々同じでも異なっているもよく、単結合、2価のアルキレン基もしくは2価のシクロアルキレン基を表し。これらの2価の基は、更にエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基又はウレイド基とともに2価の基を形成してもよい。

【0021】(6) 酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中での溶解性が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする上記(1)~(5)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

(7) 露光光源として、250nm以下の波長の遠紫外光を使用することを特徴とする上記(1)~(6)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

(8) 露光光源として、220nm以下の波長の遠紫外光を使用することを特徴とする前記(1)~(6)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【0022】上記のように、250nm以下、特に220nm以下の波長の露光光源の使用に好適な化学増幅型レジストの酸分解性ポリマーとして、同露光により酸を発生する基、脂環式基、酸分解性基を同一分子中に導入した樹脂を使用することで、酸発生化合物を別に添加した系で問題であった相溶性が改良され、それにより高感度、高解像度、且つ露光後PEB処理まで経時させても優れたパターンプロファイルが得られた。特開昭62-38450号、同62-38451号、特開平4-230645号の明細書に、主として感度向上の観点から、酸発生基と特定の酸分解性基を同一分子中に有する樹脂の使用について開示されている。但しこれらの系では感度向上効果は必ずしも十分ではなかった。本発明における、酸発生基、酸分解性基、更に脂環式基、特に多環型の脂環式基を同一分子中に有する樹脂を使用した系では、これまでの系に比べ大きな感度向上が見られ、更に驚くべきことに250nm以下の露光光源を使用し、微細パターンを形成する際に問題となった露光後PEB処理までの経時による、パターンプロファイル等の性能の変動が大きく改善された。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

[1] 活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する基(酸発生基ともいう)を有する繰り返し構造単位

上記酸発生基を有する繰り返し構造単位としては、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する構造を有するものであればいずれでも用いることができる。本発明においては、上記酸発生基を有する繰り返し構造単位として上記一般式(I)~(III)で表される繰り返し

し構造単位が好ましい。前記一般式(I)~(III)におけるR₁~R₂、R₄~R₆のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。ハロアルキル基としては、好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子が置換した炭素数1~4個のアルキル基、例えばフルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、フルオロエチル基、クロロエチル基、ブロモエチル基等が挙げられる。

【0024】R₂₅~R₂₇、R₃₃のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基のような炭素数1~8個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。アルケニル基としては、好ましくは置換基を有していても良いビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基の様な炭素数2~6個のものが挙げられる。アリール基としては、置換基を有していても良い炭素数6~14個の単環、多環の芳香族基が好ましく、具体的にはフェニル基、トリル基、クロロフェニル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。アラキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等の置換基を有していても良い炭素数7~15個のものが挙げられる。R₂₆とR₂₇が各々結合して窒素原子とともに形成する環としては、5~8員環を形成するものが好ましいが、具体的にはピロリジン、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

【0025】X₁~X₃、R₃₁、R₃₂、R₃₄のアリーレン基は、置換基を有していても良い炭素数6~14個のものが好ましく、具体的にはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。アルキレン基としては、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1~8個のものが挙げられる。シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5~8個のものが挙げられる。

【0026】また上記の好ましい更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、R₁~R₂、R₄~R₆のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロボキシ基、ヒドロキシプロボキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、

ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられる。

【0027】Aは活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基を表し、具体的には光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物を含む基が挙げられる。活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基としては、下記光酸発生剤を含む基を具体的に挙げることができる。

【0028】S.I.Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387(1974)、T.S.Bal et al, *Polymer*, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩。

米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩。

D.C.Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C.S.Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩。

【0029】J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩。

J.V.Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73(1985)、J.V.Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W.R.Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩。

【0030】J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩。

C.S.Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩。

米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物。

K.Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T.P.Gill

et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D.Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物。

【0031】S.Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E.Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q.Q.Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B.Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24)2205(1973)、D.H.R.Barton et al, *J. Chem. Soc.*, 3571(1965)、P.M.Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M.R.udin et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170(1988)、S.C.Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532(1972)、S.Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E.Reichmanis et al, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F.M.Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の α -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤。

【0032】M.TUNOOKA et al, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G.Berner et al, *J. Rad. Curing*, 13(4)、W.J.Mijs et al, *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983)、Akzo, H.Adachiet al, *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、欧州特許第019,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物。

【0033】特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物。
さらに、V.N.R.Pillai, *Synthesis*, (1), 1(1980)、A.Abad et al, *Tetrahedron Lett.*, (47)4555(1971)、D.H.R.Barton et al, *J. Chem. Soc.*, (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物。

【0034】Aは、更に、一般式(I)〜一般式(III)で示される繰返し構造単位のうちA以外の他の部分構造と一緒に上記の光酸発生化合物を構成する基をも表す。

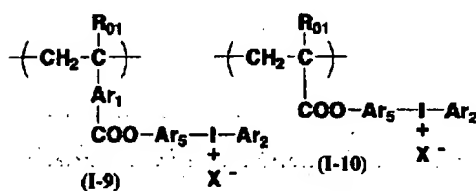
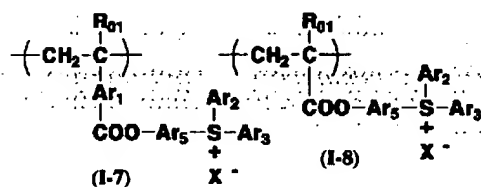
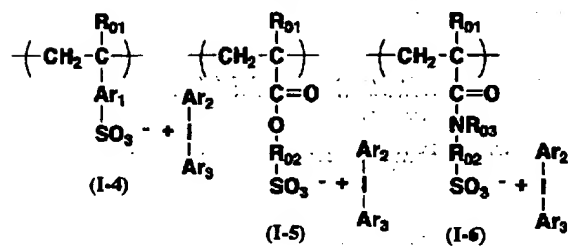
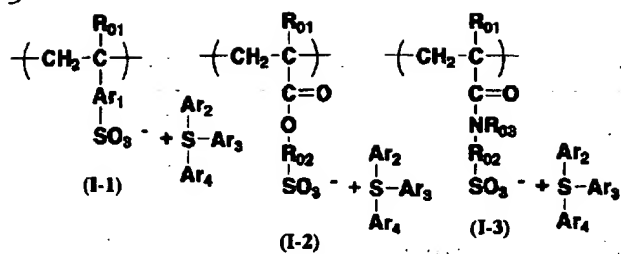
【0035】本発明に有効に用いられる一般式(I)〜一般式(III)で表される繰返し構造単位としては、好ましくは各々下記一般式(I-1)〜(I-41)、一般式(II-1)〜(II-16)、一般式(III-1)〜(III-10)で表されるものを挙げることができる。

【0036】

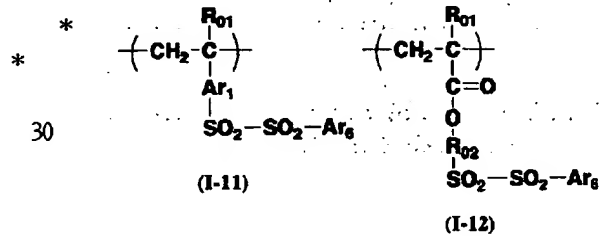
【化5】

13

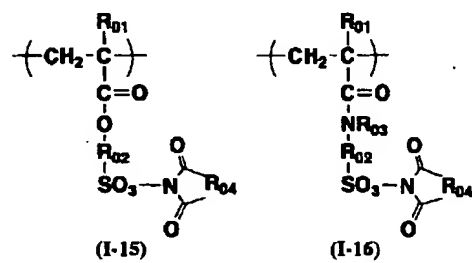
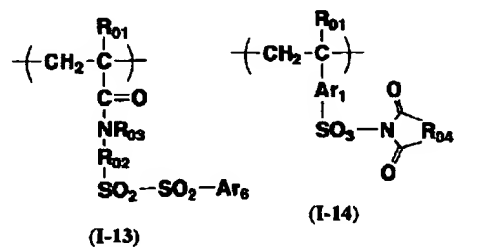
14



【0037】
【化6】



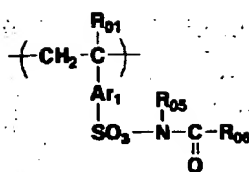
40



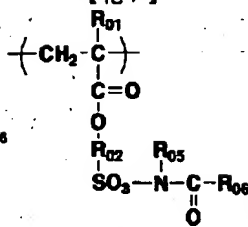
50

【0038】

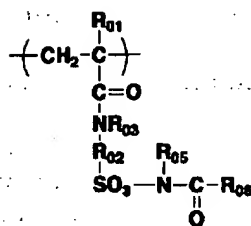
* * 【化7】



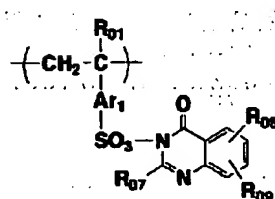
(I-17)



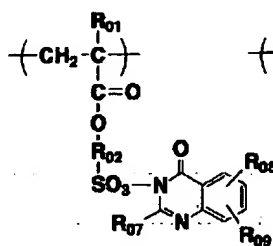
(I-18)



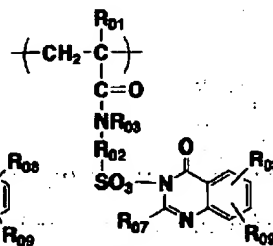
(I-19)



(I-20)



(I-21)



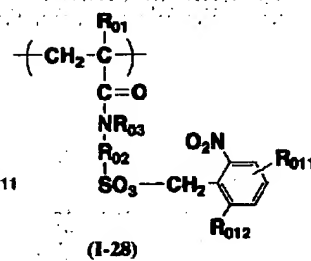
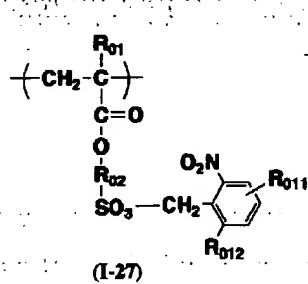
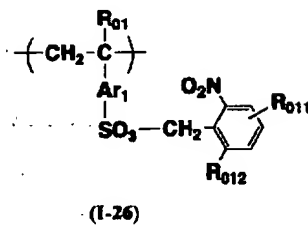
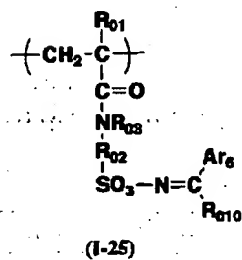
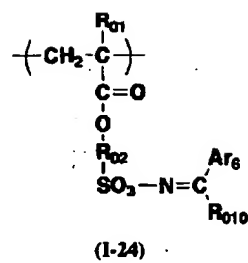
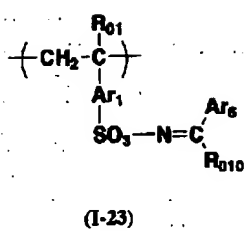
(I-22)

【0039】

* * 【化8】

17

18

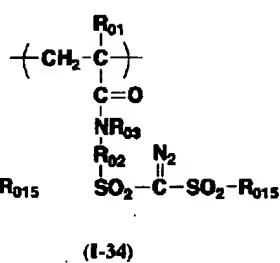
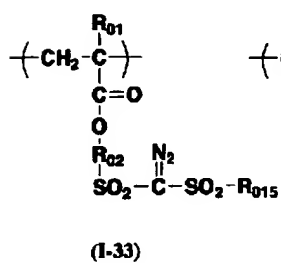
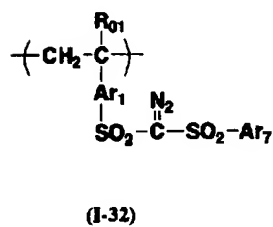
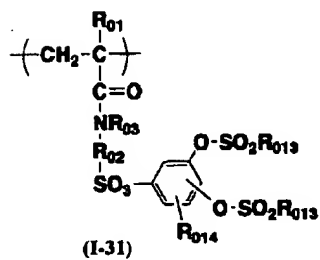
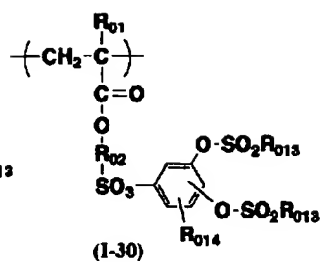
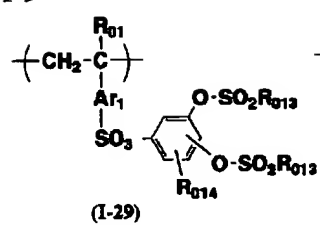


【0040】

* * 【化9】

19

20

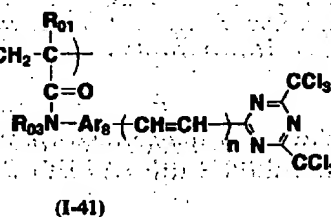
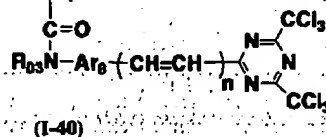
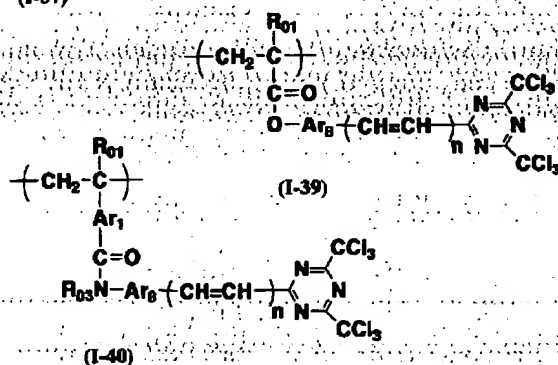
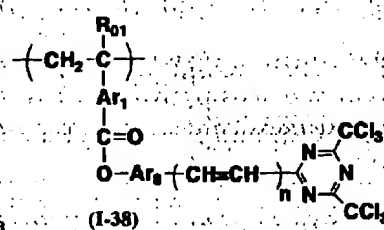
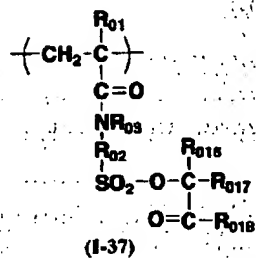
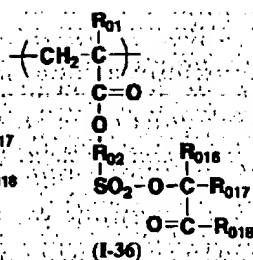
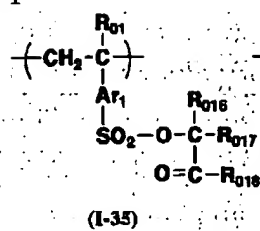


【0041】

* * 【化10】

21

22

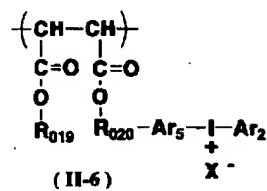
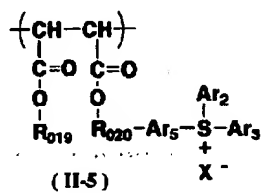
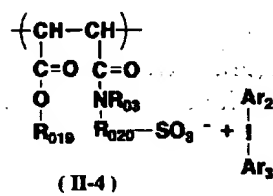
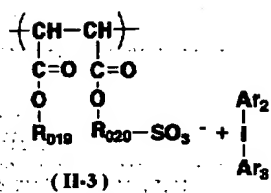
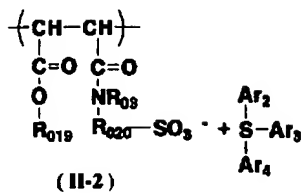
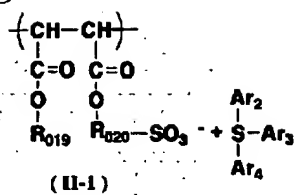


【0042】

* * 【化11】

23

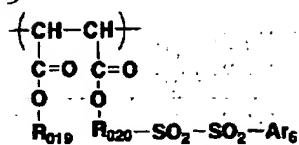
24



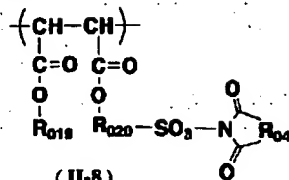
【0043】

* * 【化12】

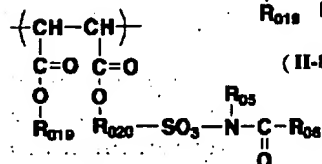
25



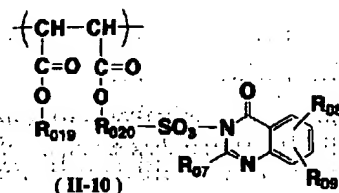
(II-7)



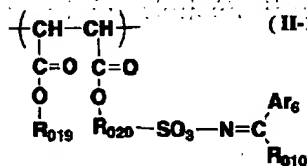
(II-8)



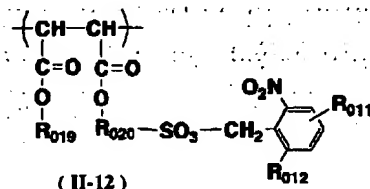
(II-9)



(II-10)



(II-11)

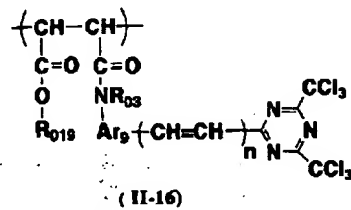
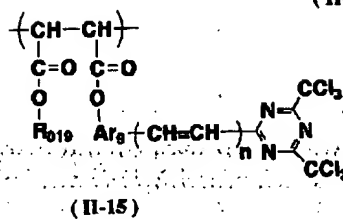
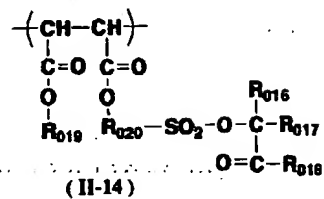
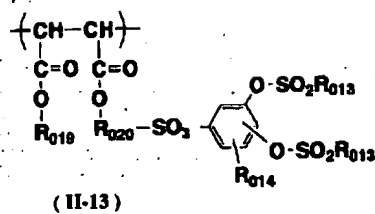


(II-12)

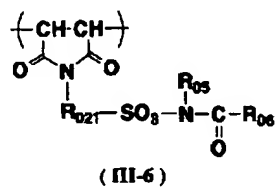
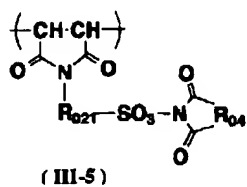
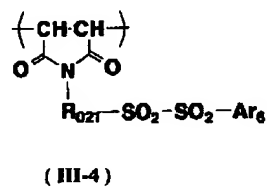
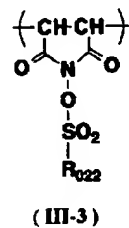
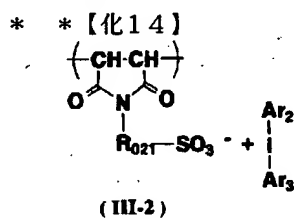
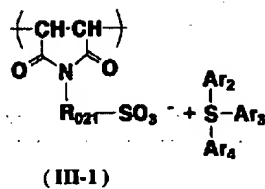
【0044】

30【化13】

27.

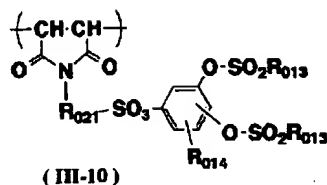
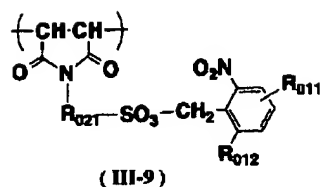
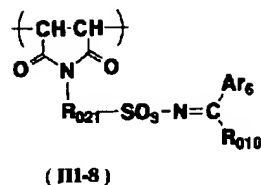
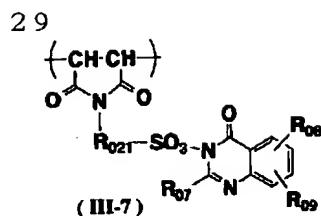


【0045】



【0046】

※ ※ 【化15】



【0047】上記一般式中、 Ar_1 、 Ar_5 、 Ar_8 は、上記の $X_1 \sim X_3$ 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{34} で示したアリーレン基と同様の、置換基を有していても良いアリーレン基を表す。 $Ar_2 \sim Ar_4$ 、 $Ar_6 \sim Ar_7$ は、上記の $R_{25} \sim R_{27}$ 、 R_{33} で示したアリール基と同様の、置換基を有していても良いアリール基を表す。 R_{01} は水素原子、メチル基、クロロメチル基又はシアノ基を表す。

【0048】 R_{02} 、 R_{020} 、 R_{021} は、 $X_1 \sim X_3$ 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{34} で示したものと同様の、アリーレン基、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。 R_{03} 、 $R_{05} \sim R_{010}$ 、 R_{013} 、 $R_{015} \sim R_{019}$ 、 R_{022} は上記で示したものと同様の、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。 R_{04} は上記で示したものと同様の、置換基を有していても良いアリーレン基、アルキレン基、更には置換基を有していても良い炭素数2～6個のアルケニレン基を表す。このアルケニル基としては、置換基を有していてもよい、エチレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のアルケニレン基が好ましい。

【0049】 R_{011} 、 R_{014} は水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、上記で好ましい更な*

*る置換基として示したアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基を表す。 R_{012} はニトロ基、シアノ基、又はトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等の過フルオロアルキル基を表す。 X^- はアリールスルホン酸、ヘテロアリールスルホン酸、アルキルスルホン酸、シクロアルキルスルホン酸、又は過フルオロアルキルスルホン酸のアニオンを表す。 n は0又は1を表す。

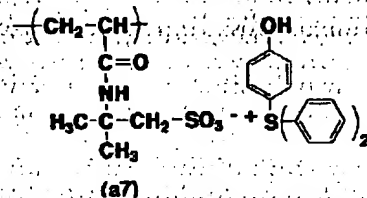
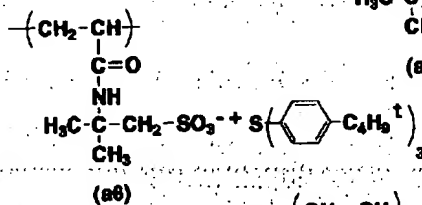
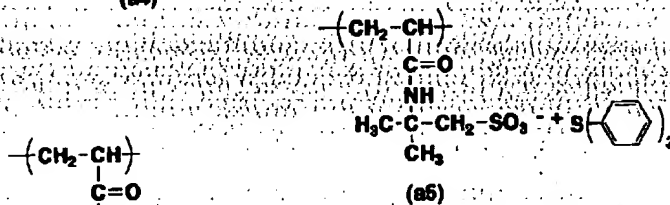
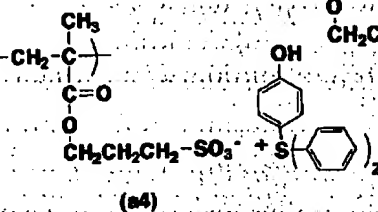
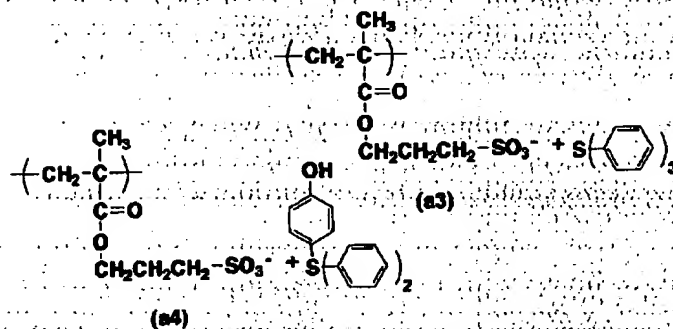
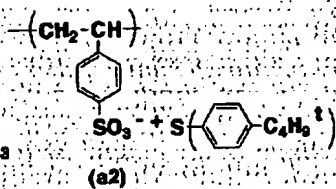
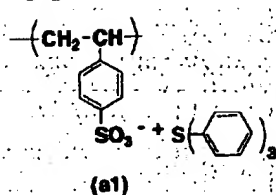
【0050】本発明の樹脂中における一般式(I)～一般式(III)で表される繰返し構造単位の含有量は、露光光源でのその構造の吸収性及び感光性により調整されるが、全繰返し単位に対して、0.1モル%以上含有することが好ましい。より好ましくは0.5～20モル%、更に好ましくは1～10モル%の範囲で使用される。

【0051】以下に一般式(I)～一般式(III)で表される繰返し構造単位の具体例〔(a1)～(a196)〕を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0052】
【化16】

31

32



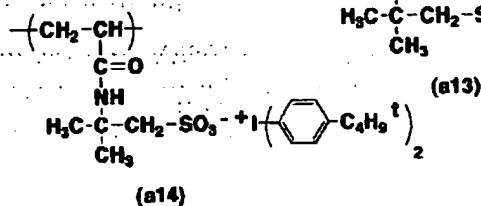
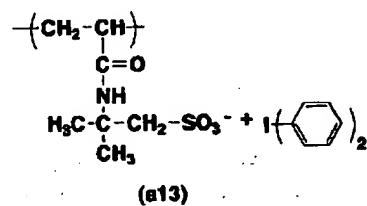
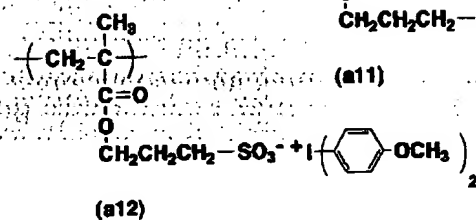
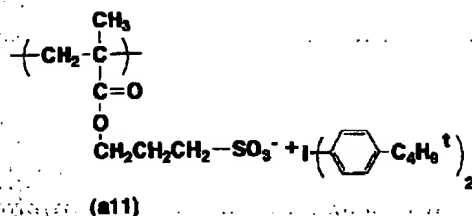
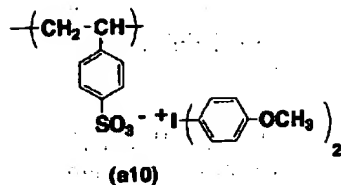
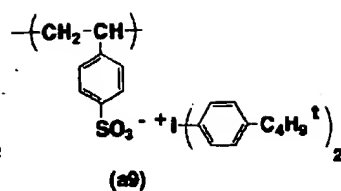
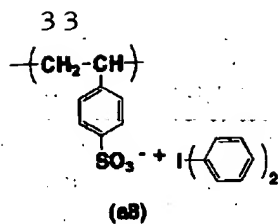
【0053】

* * 【化17】

(18)

特開平10-221852

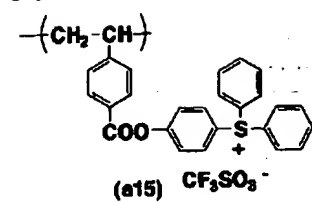
34



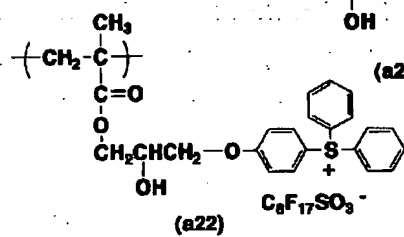
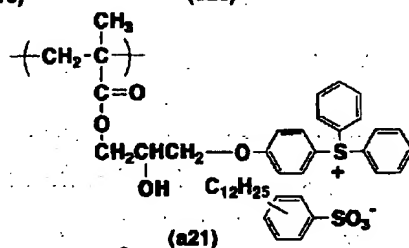
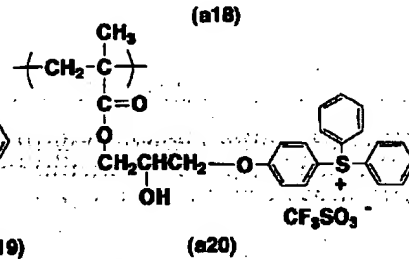
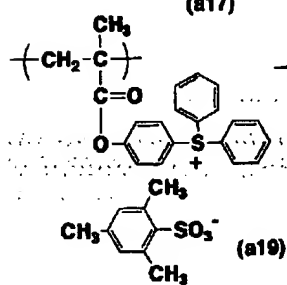
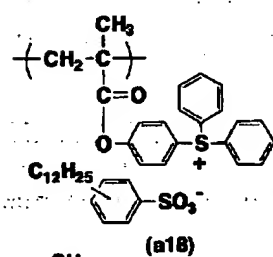
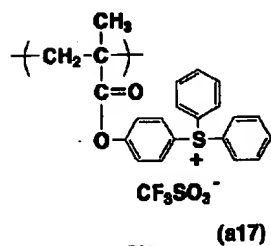
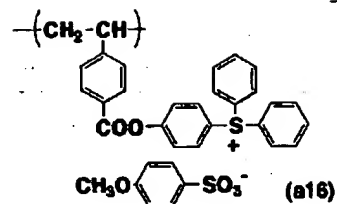
【0054】

30【化18】

35



36

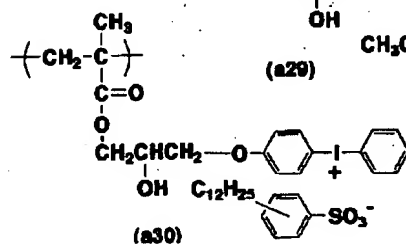
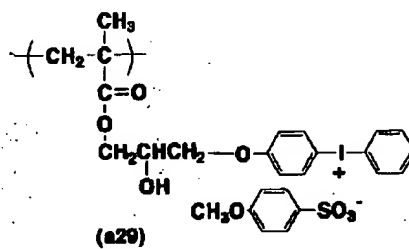
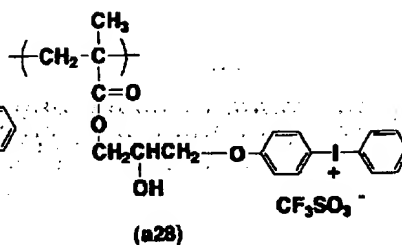
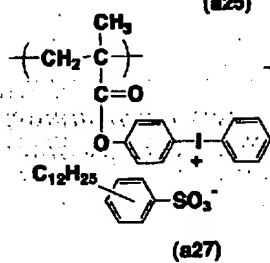
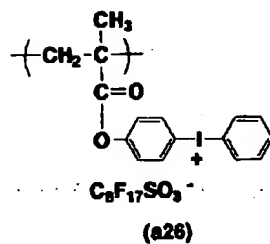
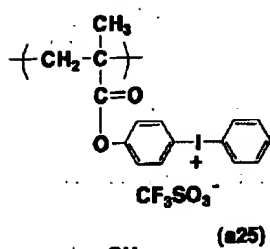
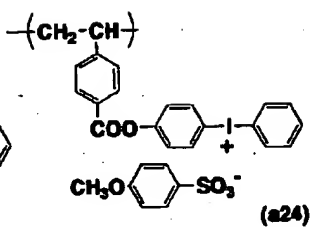
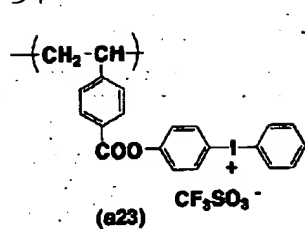


【0055】

* * 【化19】

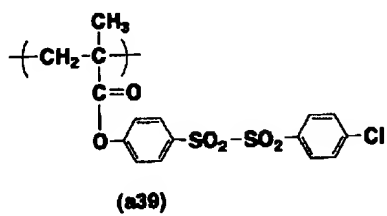
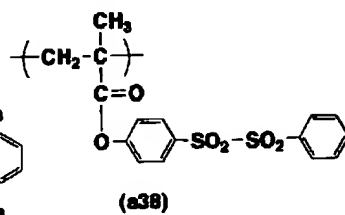
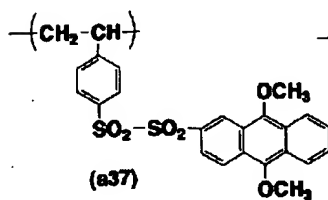
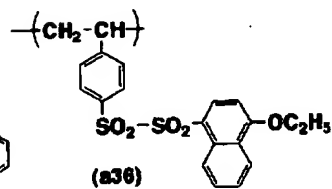
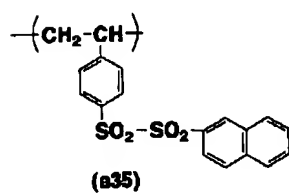
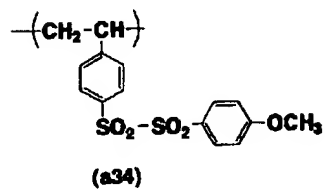
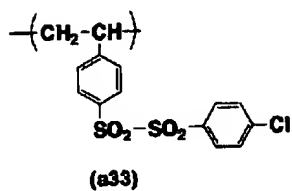
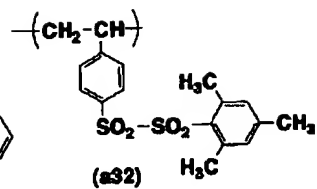
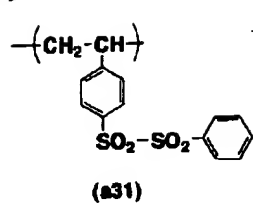
37

38



【0056】

* * 【化20】

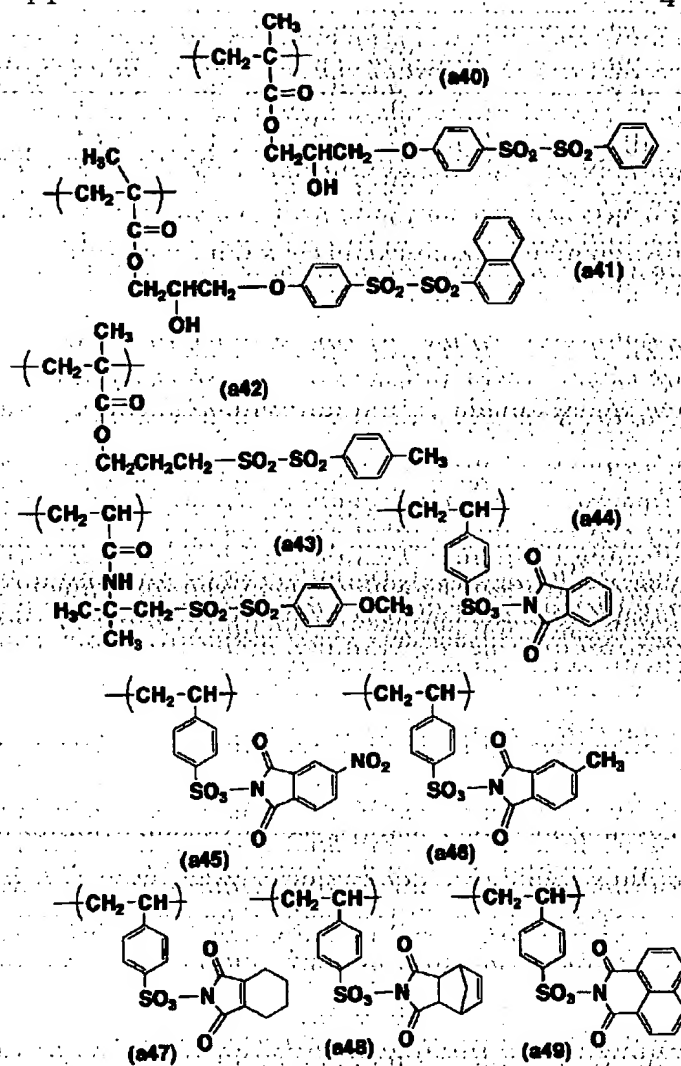


【0057】

* * 【化21】

41

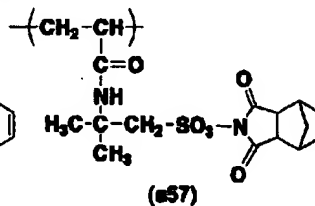
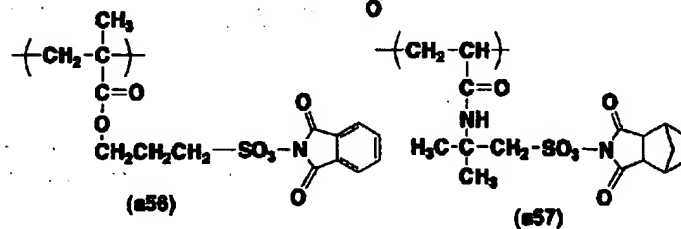
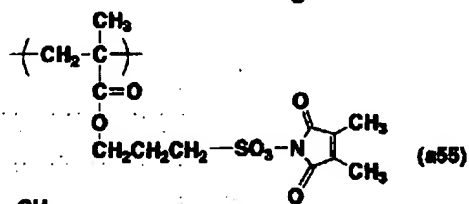
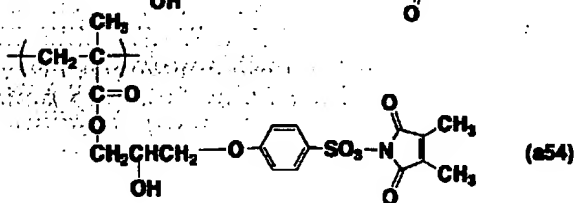
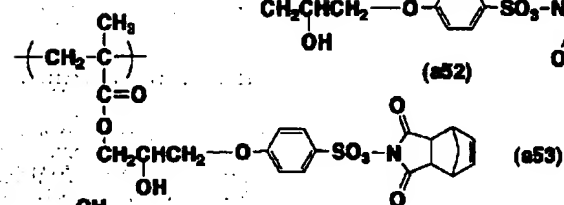
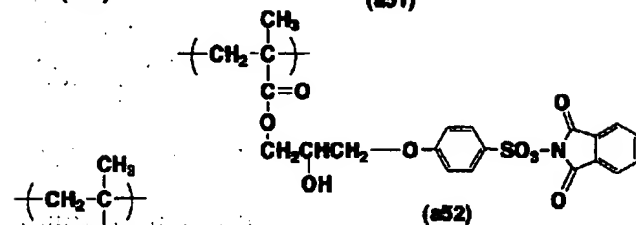
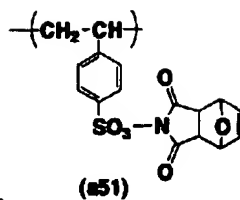
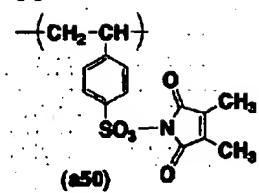
42



【0058】

* * 【化22】

43

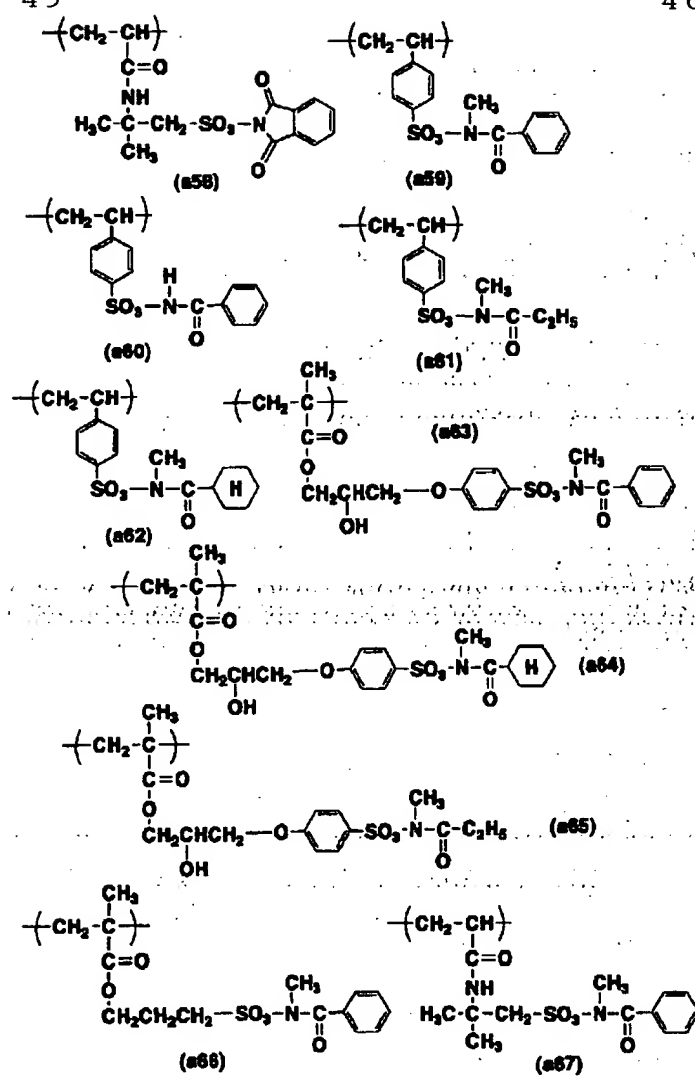


【0059】

* * 【化23】

45

46



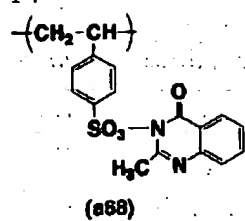
【0060】

* * 【化24】

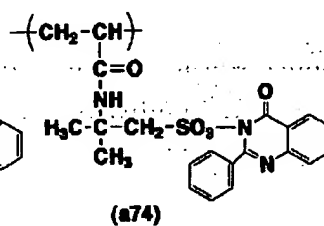
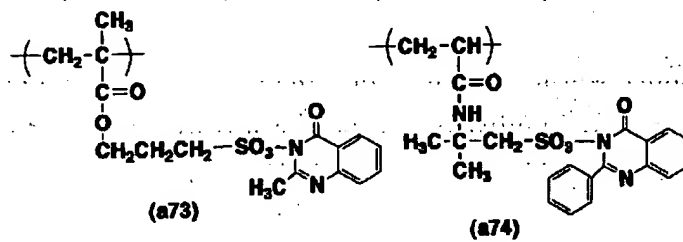
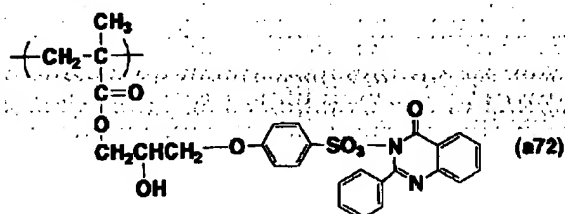
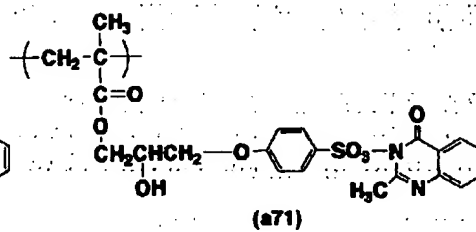
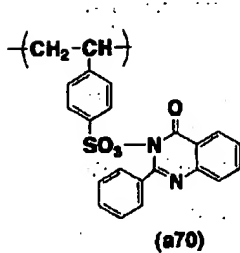
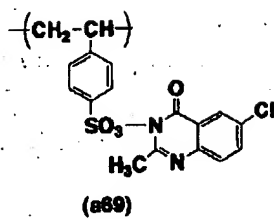
(25)

特開平10-221852

47



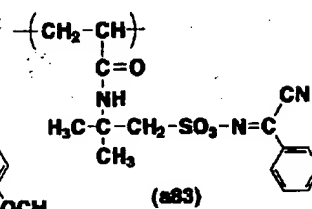
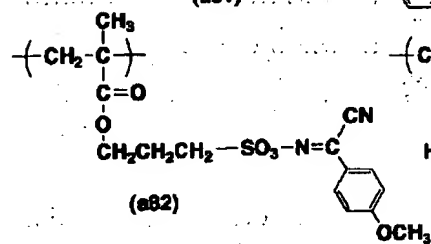
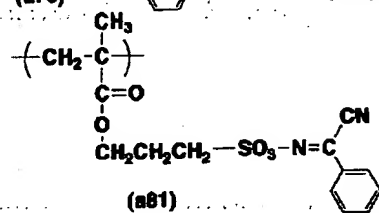
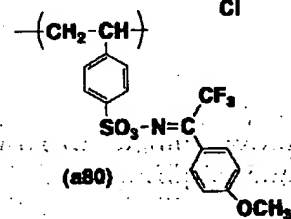
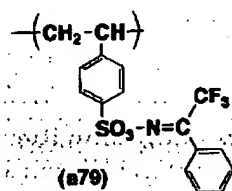
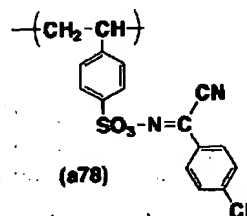
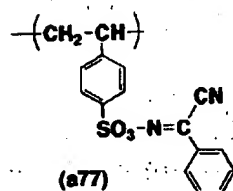
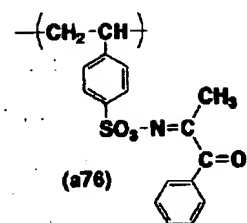
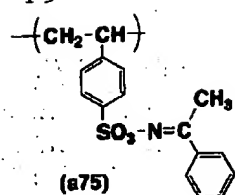
48

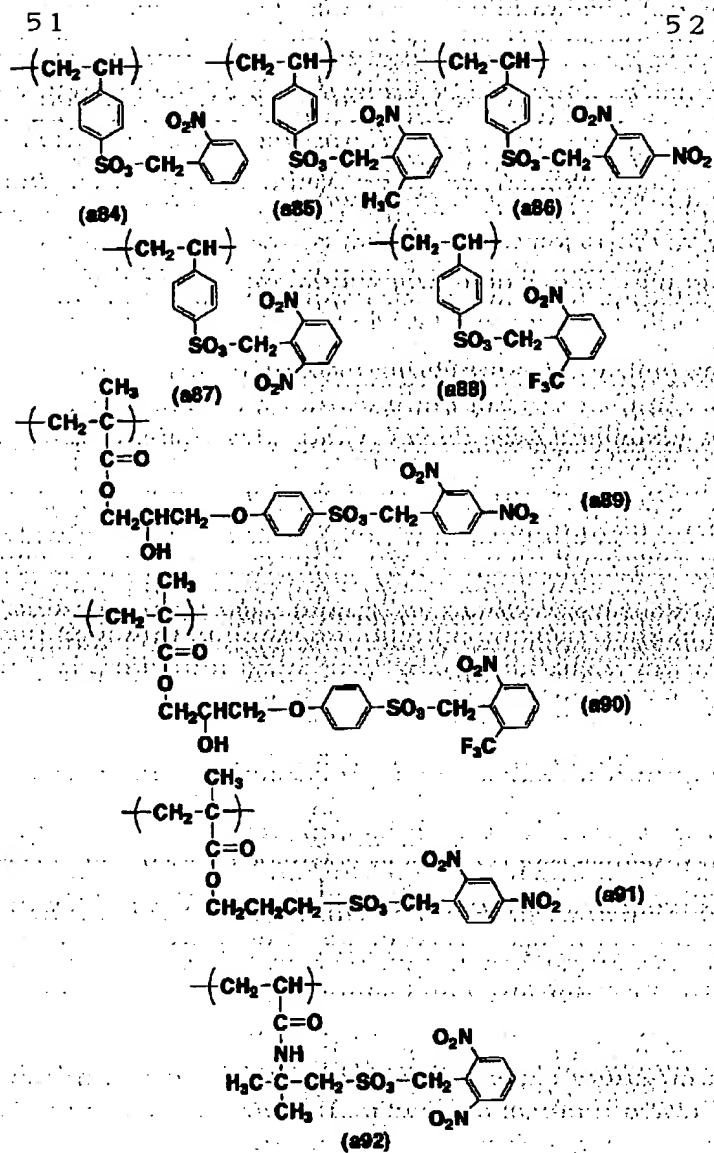


【0061】

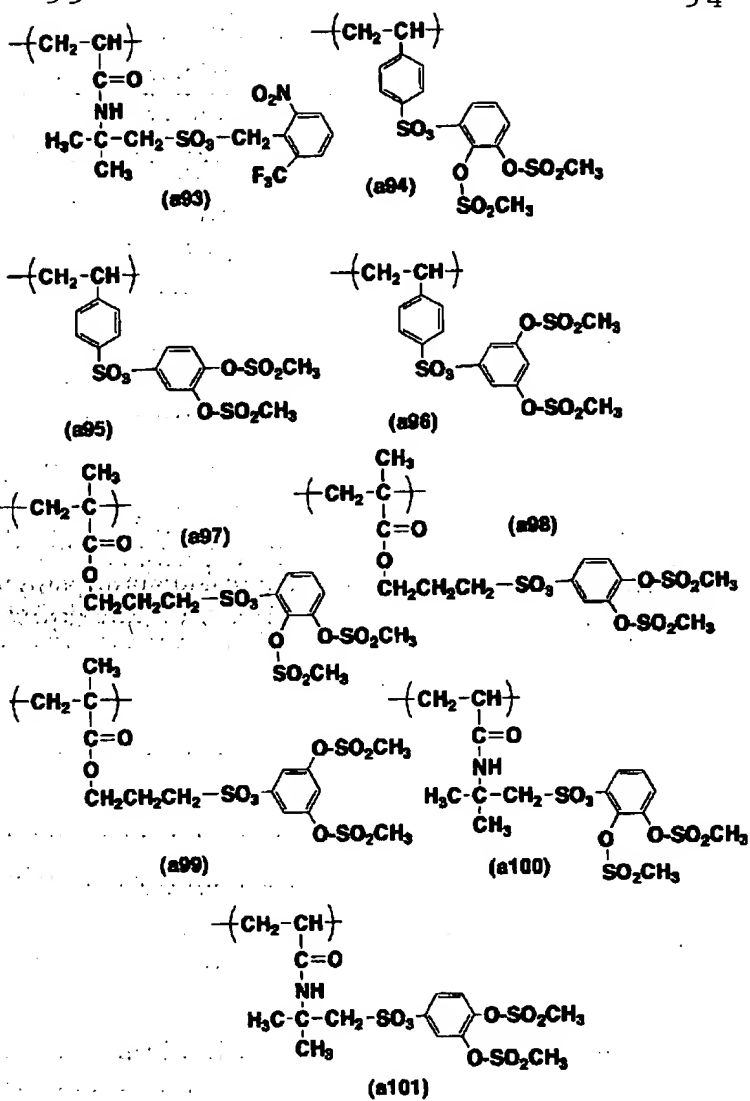
* * 【化25】

49





53

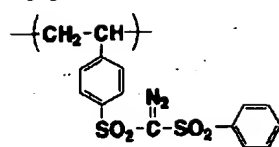


【0064】

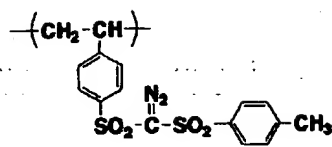
* * 【化28】

55

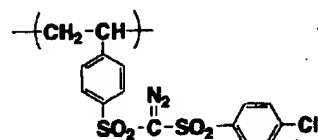
56



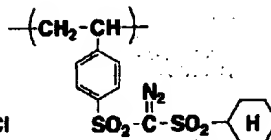
(a102)



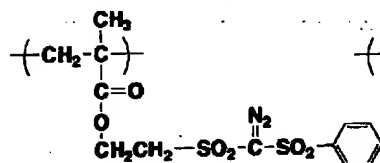
(a103)



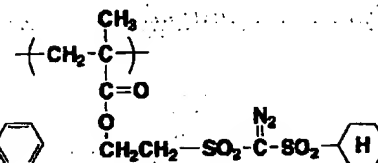
(a104)



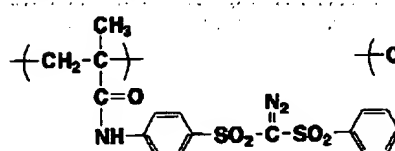
(a105)



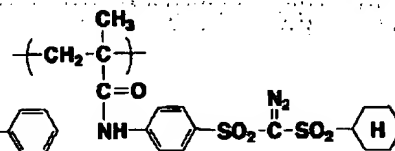
(a106)



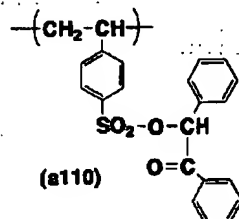
(a107)



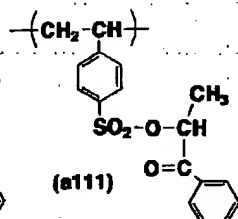
(a108)



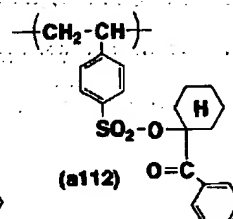
(a109)



(a110)



(a111)



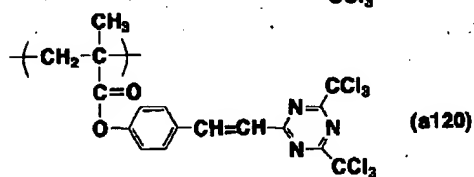
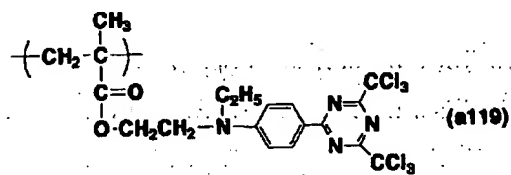
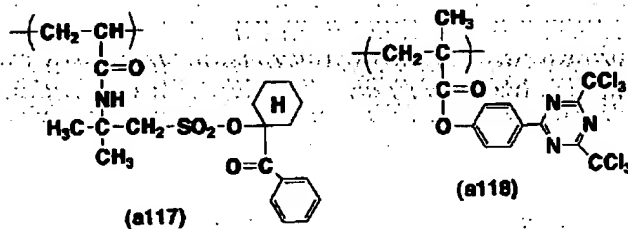
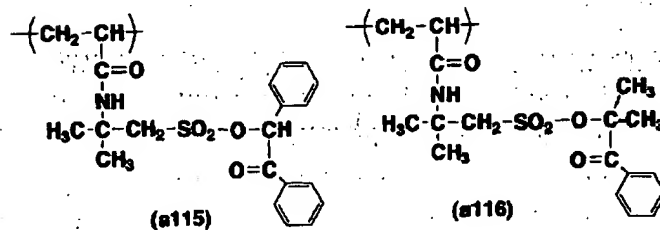
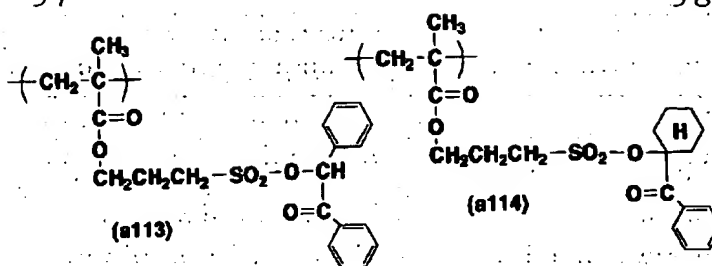
(a112)

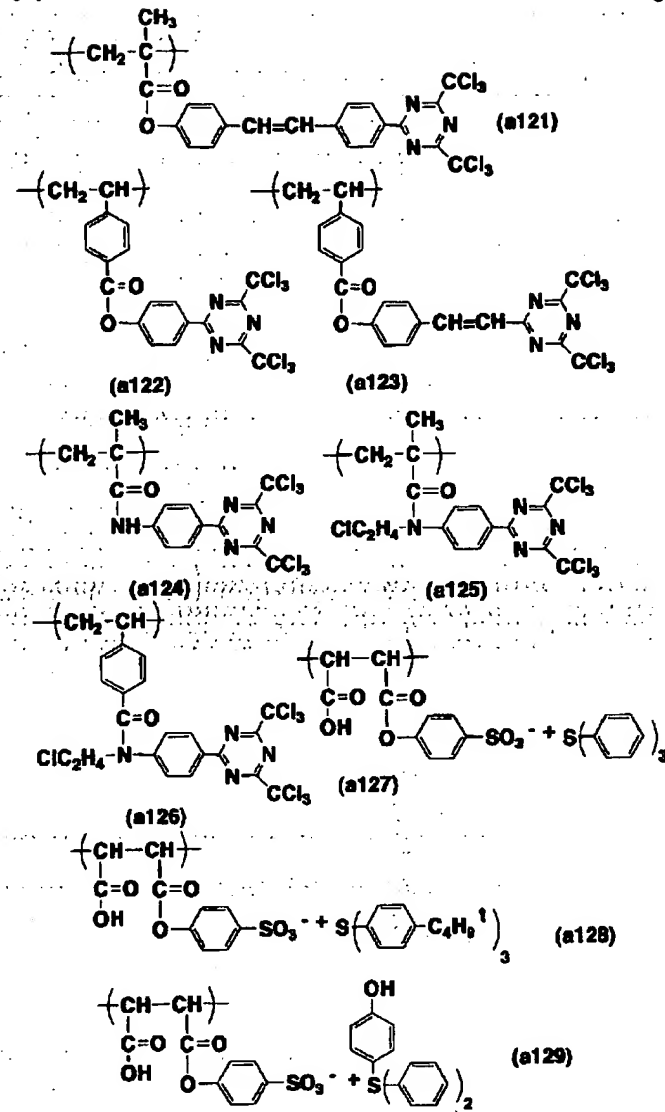
【0065】

* * 【化29】

57

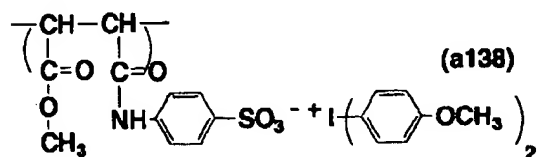
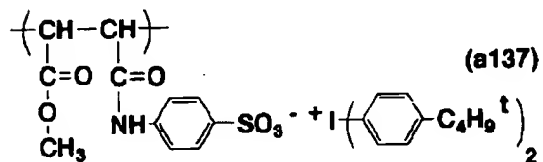
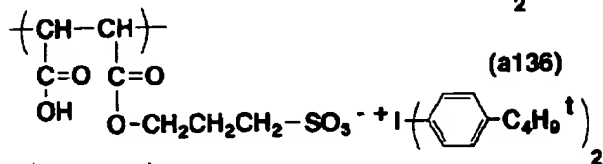
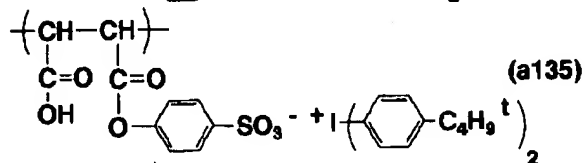
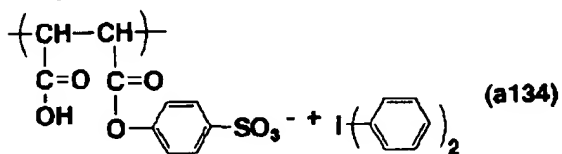
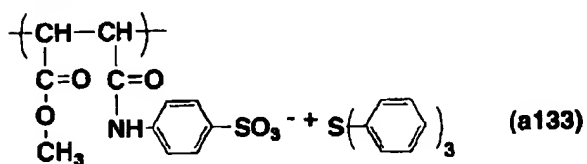
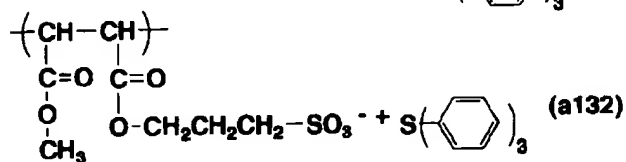
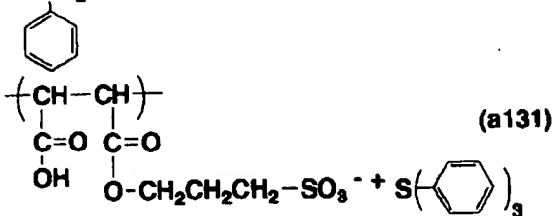
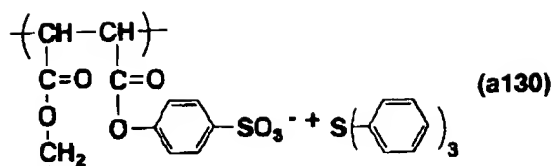
58



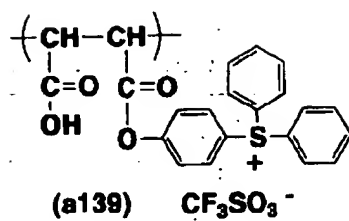


61

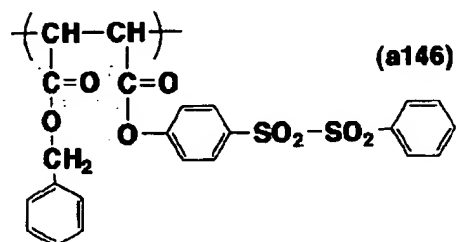
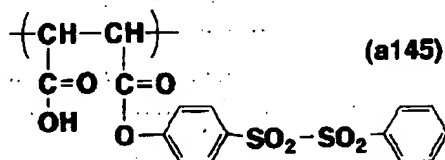
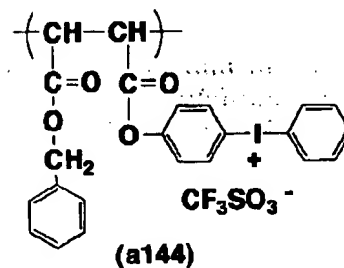
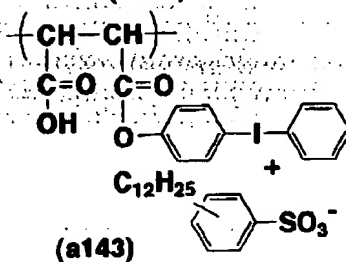
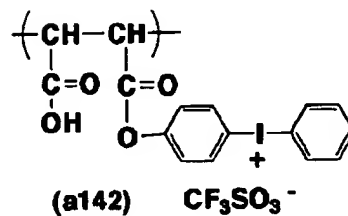
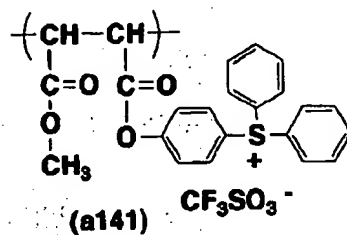
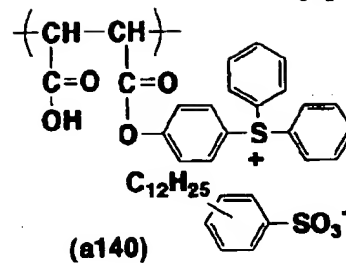
62



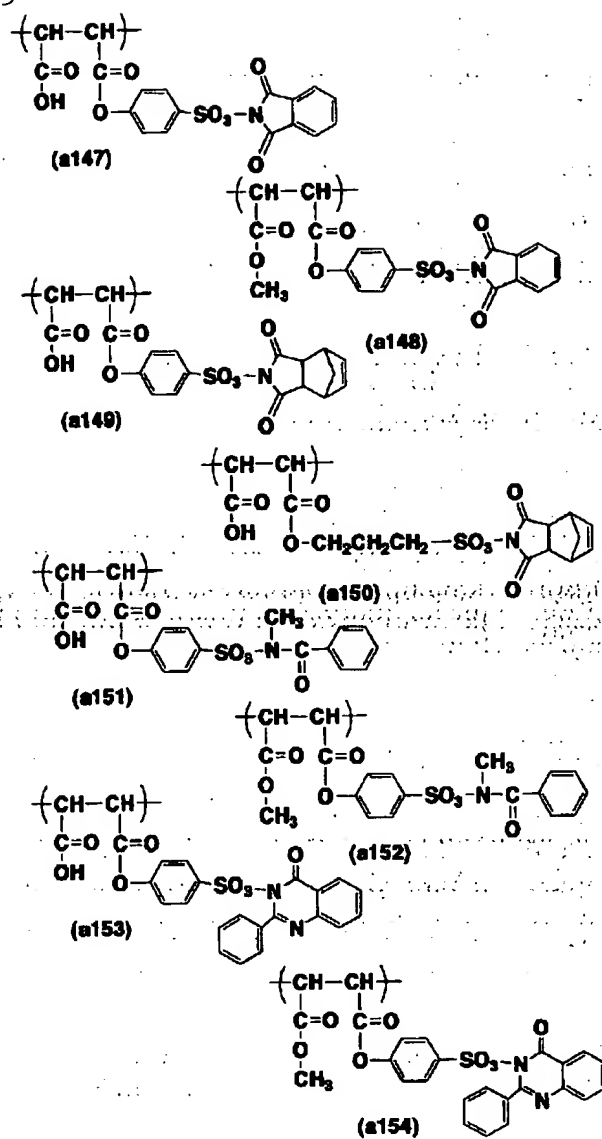
63



64



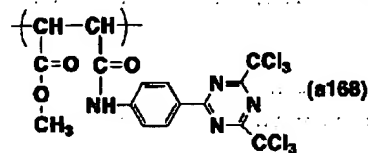
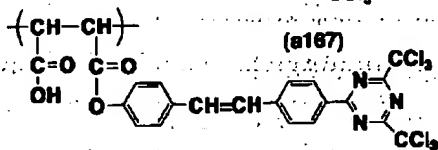
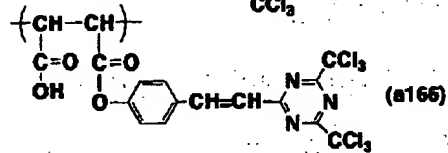
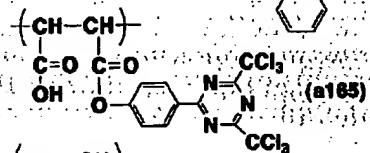
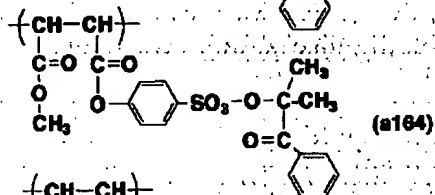
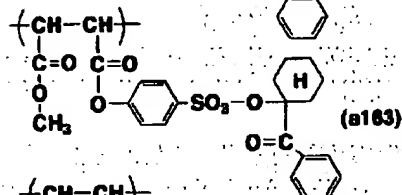
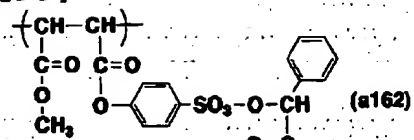
65



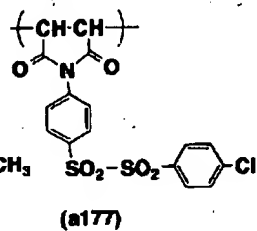
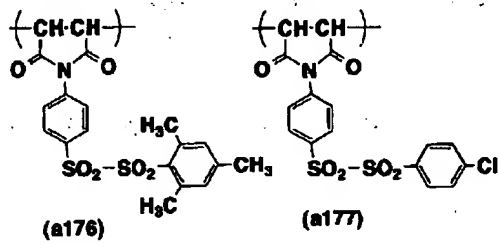
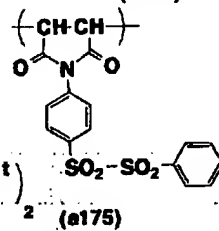
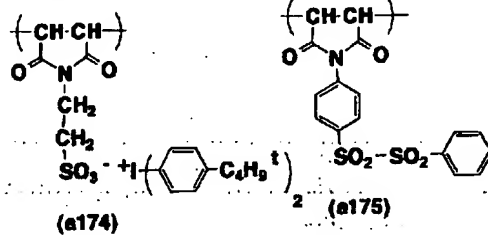
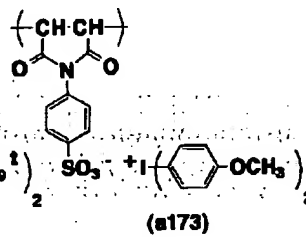
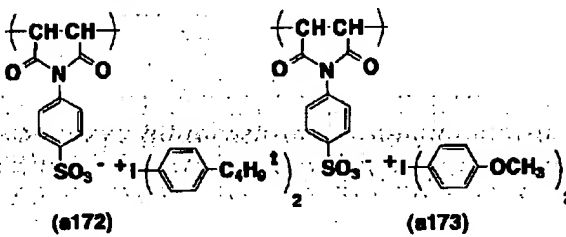
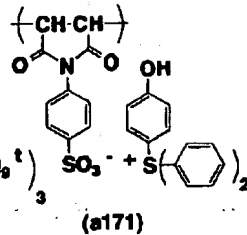
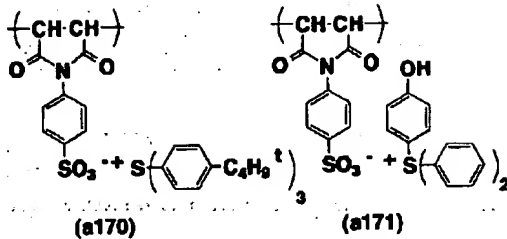
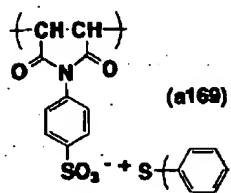
【0070】

【化34】

68

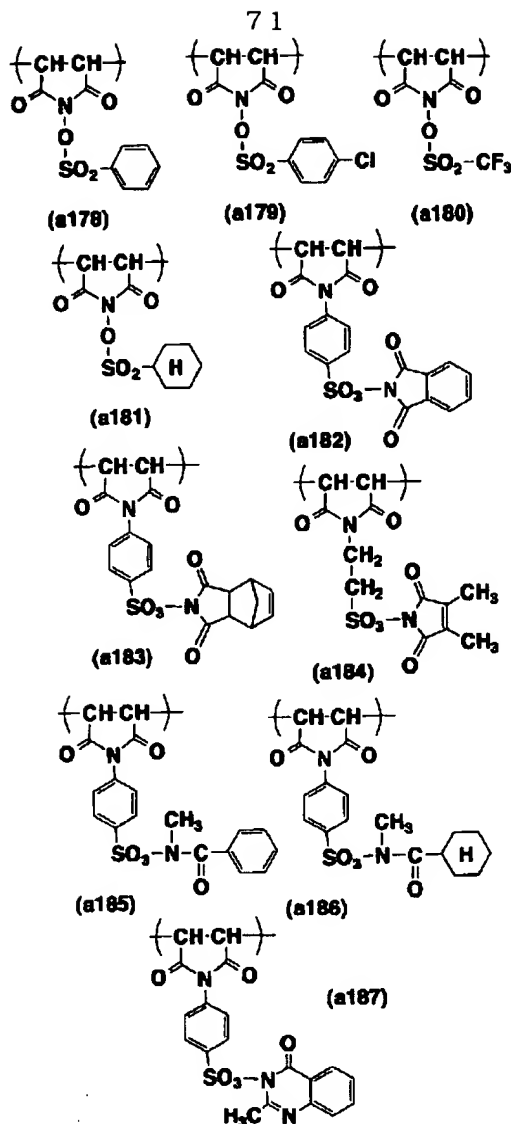


【化36】



【0073】

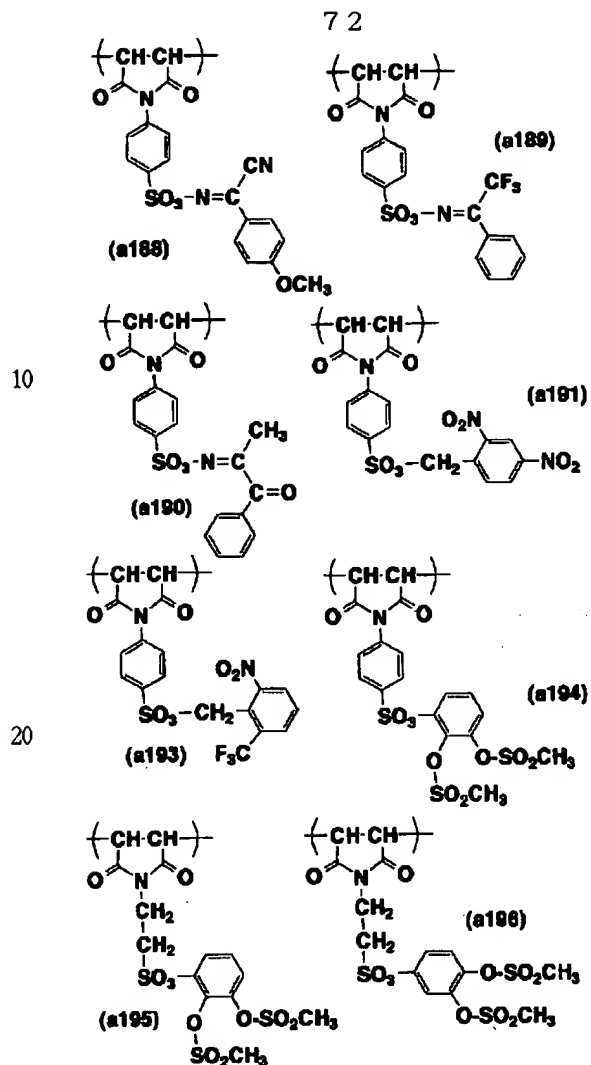
【化37】



【0074】
【化38】

(37)

特開平10-221852



【0075】〔2〕脂環式基を有する繰返し構造単位
脂環式基を有する繰返し構造単位としては、脂環式基
を有するものであれば、いずれのものでも用いることが
できる。脂環式基としては好ましくは多環型の脂環式が
好ましい。これにより、耐ドライエッチング性が更に効
果的に発現できる。脂環式基を有する繰返し構造単位
としては、前記一般式(IV)～(VI)で表される繰返し
構造単位が好ましい。前記一般式(IV)～(VI)にお
けるR₇～R₈、R₁₀～R₁₂のアルキル基としては、好
ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル
基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基のよ
うな炭素数1～4個のものが挙げられる。ハロアルキル
基としては、好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原
子が置換した炭素数1～4個のアルキル基、例えばフル
オロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、フル
オロエチル基、クロロエチル基、ブロモエチル基等が挙
げられる。

【0076】R₂₈～R₃₀、R₃₇のアルキル基としては、
好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル
基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、へ

73

キシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基のような炭素数1~8個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。アルケニル基としては、好ましくは置換基を有していても良いビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基の様な炭素数2~6個のものが挙げられる。R₂₉とR₃₀とが結合して窒素原子とともに形成する環としては、5~8員環を形成するものが好ましいが、具体的にはピロリジン、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

【0077】X₄~X₆、R₃₅、R₃₆、R₃₈のアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1~8個のものが挙げられる。シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5~8個のものが挙げられる。

【0078】Yは多環型の脂環式基を表し、好ましくは置換基を有していても良い炭素数5個以上のビスクロ、トリシクロ、テトラシクロ等の脂環式基であり、より好ましくは置換基を有していても良い炭素数6~30個、更に好ましくは置換基を有していても良い炭素数7~25個の多環型の脂環式基を表す。

【0079】また上記の好ましい更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、R₇~R₈、R₁₀~R₁₂のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、アロポキシ基、ヒドロキシアロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられる。本発明に用いられる多環型の脂環式基のうちの脂環式部分の代表的な構造としては、例えば下記に示すものが挙げられる。

【0080】

【化39】

40

74



(1)



(2)



(3)



(4)



(5)



(6)



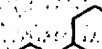
(7)



(8)



(9)



(10)



(11)



(12)



(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



(18)



(19)



(20)



(21)



(22)



(23)



(24)



(25)



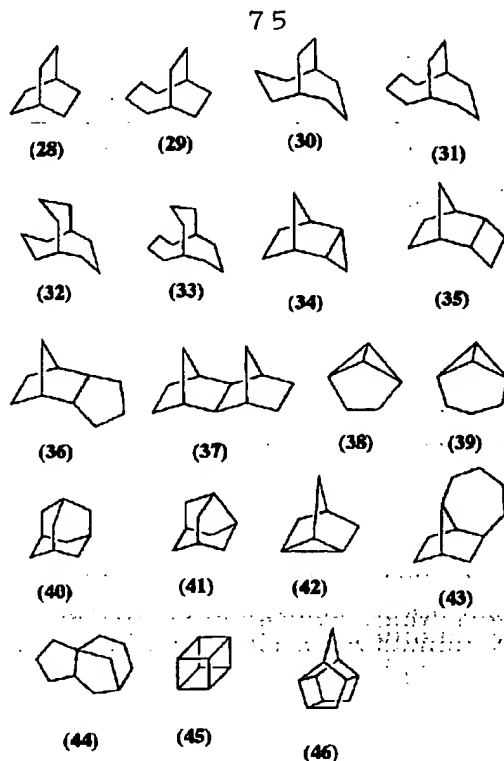
(26)



(27)

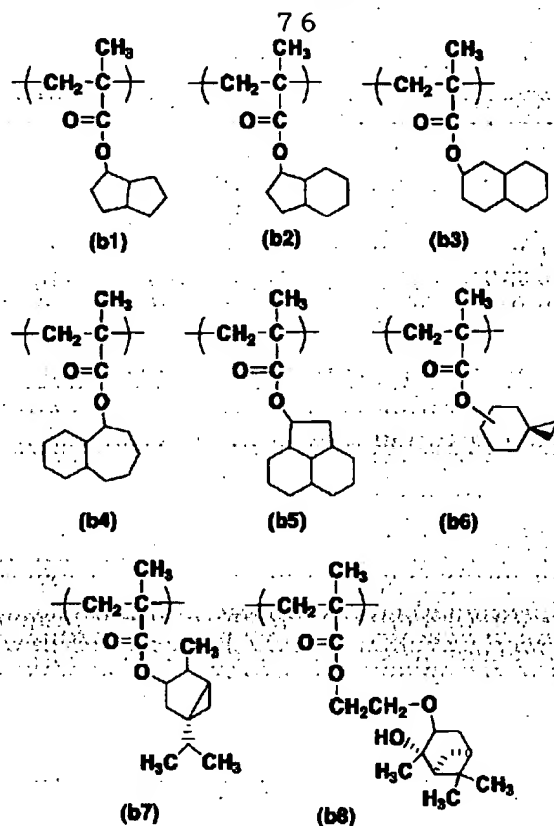
【0081】

【化40】



10

20



【0082】本発明に係わる樹脂中における上記多環型の脂環式基を有する一般式(IV)～(VI)で表される繰り返し構造単位の含有量は、耐ドライエッチング性とアルカリ現像性、基板密着性等とのバランスにより調整されるが、全繰り返し単位に対して20モル%以上含有することが好ましい。より好ましくは30～80モル%、更に好ましくは35～70モル%の範囲で使用される。以下に一般式(IV)～(VI)で表される繰り返し構造単位的具体例〔(b1)～(b42)〕を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0083】

【化41】

【0084】

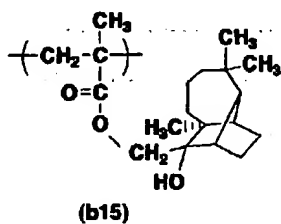
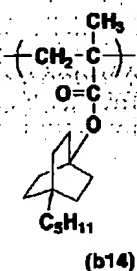
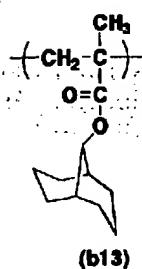
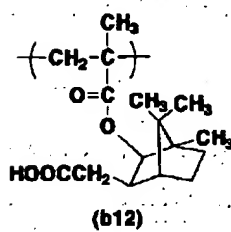
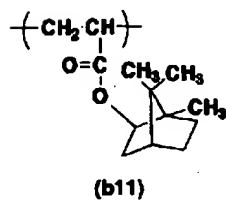
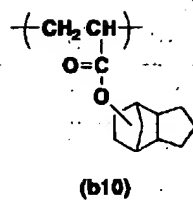
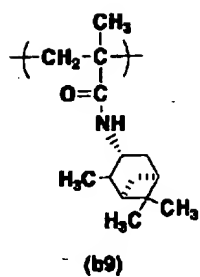
【化42】

77

78

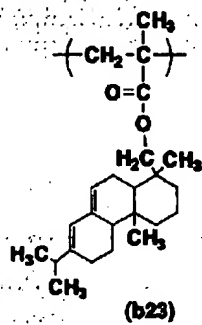
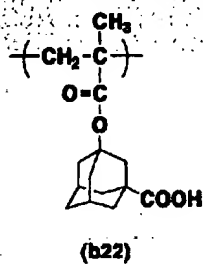
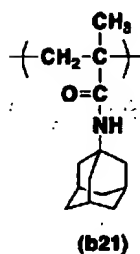
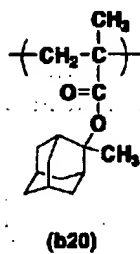
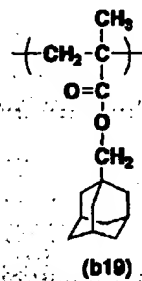
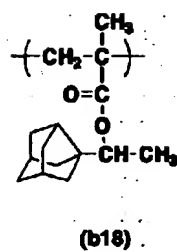
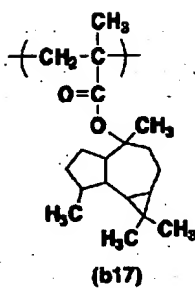
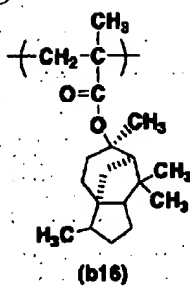
【0085】

【化43】



79

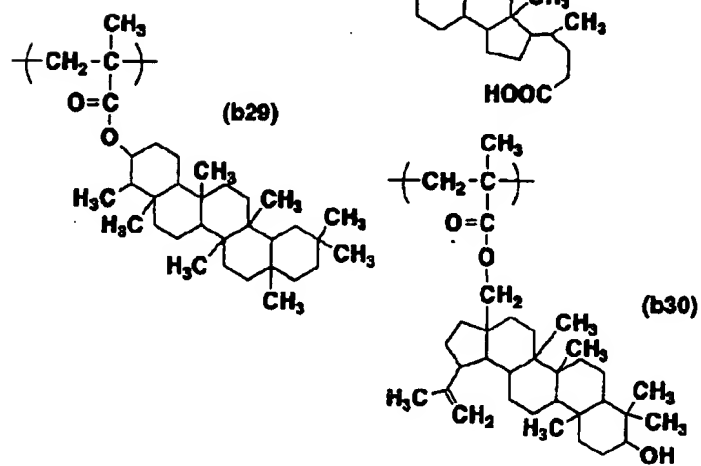
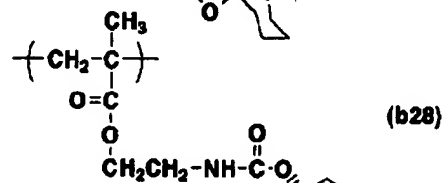
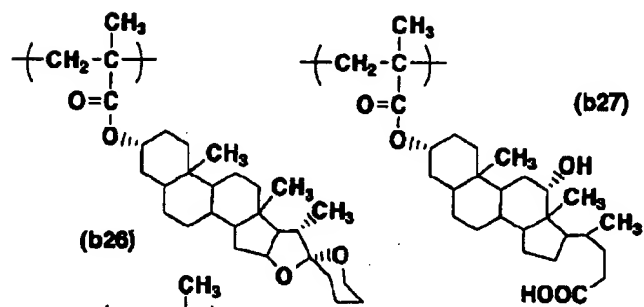
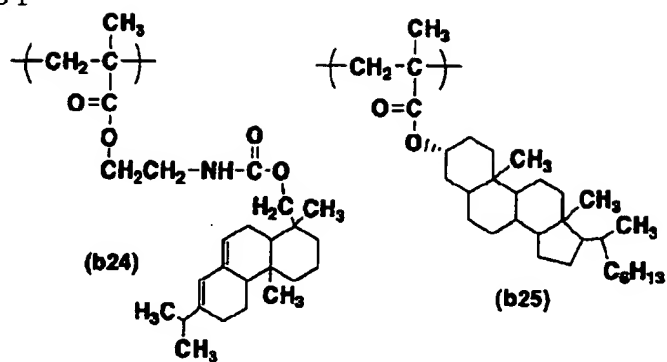
80



【0086】

* * 【化44】

81

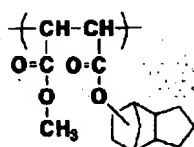


【0087】

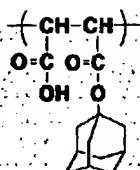
【化45】

83

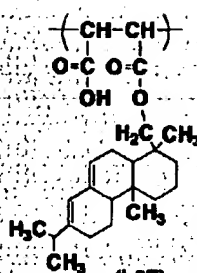
84



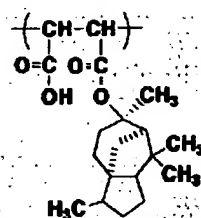
(b31)



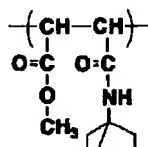
(b32)



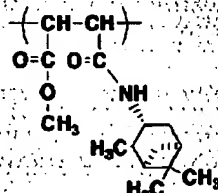
(b37)



(b38)

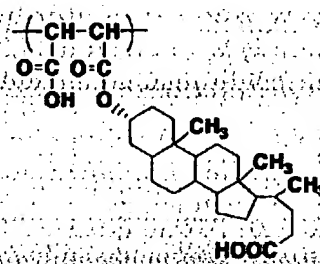


(b33)

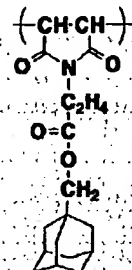


(b34)

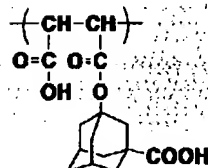
10



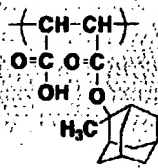
(b39)



(b40)

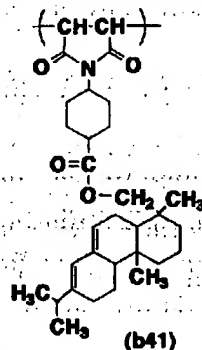


(b35)

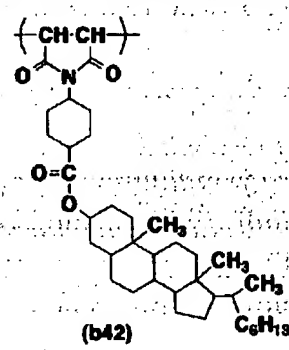


(b36)

20



(b41)



(b42)

【0088】

【化46】

30 【0089】[3] 酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基(酸分解性基ともいう)を有する繰り返し構造単位

酸分解性基を有するものであれば、いずれのものでも用いることができる。酸分解性基を有する繰り返し構造単位としては、好ましくは上記一般式(VII)～(IX)で表される繰り返し構造単位である。前記一般式(VII)～(IX)におけるR₁₃～R₁₄、R₁₆～R₁₈のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。ハロアルキル基としては、好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子が置換した炭素数1～4個のアルキル基、例えばフルオロメチル基、クロロメチル基、ブromoメチル基、フルオロエチル基、クロロエチル基、ブromoエチル基等が挙げられる。

40 【0090】R₂₈～R₃₀、R₃₇のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基のような炭素数1～8個のものが挙げられる。

50 シクロアルキル基

85

としては、好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。アルケニル基としては、好ましくは置換基を有していても良いビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基の様な炭素数2～6個のものが挙げられる。R₂₉とR₃₀とが結合して窒素原子とともに形成する環としては、5～8員環を形成するものが好ましいが、具体的にはピロリジン、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

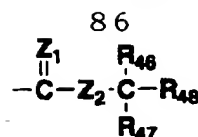
【0091】X₇～X₉、R₃₅、R₃₆、R₃₈のアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。

【0092】また上記の好ましい更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、R₇～R₈、R₁₀～R₁₂のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロボキシ基、ヒドロキシプロボキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられる。

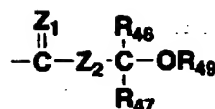
【0093】Bは酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を表す。例えば、酸の作用により加水分解し酸を形成する基、更には酸の作用により炭素カチオンが脱離し酸を形成する基が挙げられる。好ましくは下記一般式(XIII)～(XIV)で表される基を表す。これにより、経時での安定性に優れるようになる。

【0094】

【化47】



(XIII)



(XIV)

【0095】ここで、一般式中のR₄₆～R₄₈は、それぞれ同一でも相異していても良く、水素原子、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニル基を表す。但し式(XIII)におけるR₄₆～R₄₈の内、少なくとも1つは水素原子以外の基である。R₄₉は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。また式(XIII)におけるR₄₆～R₄₈の内2つ、及び式(XIV)におけるR₄₆～R₄₇、R₄₉の内2つの基が結合して3～8個の炭素原子、ヘテロ原子から成る環構造を形成しても良い。このような環としては、具体的にはシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘブチル、1-シクロヘキセニル、2-テトラヒドロフラン、2-テトラヒドロピラニル等が挙げられる。Z₁～Z₂は、式中同じでも異なってもよく各々O又はSを表す。ここでアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基としては、上記R₂₈～R₃₀、R₃₇で示したものと同様のものが好ましい。

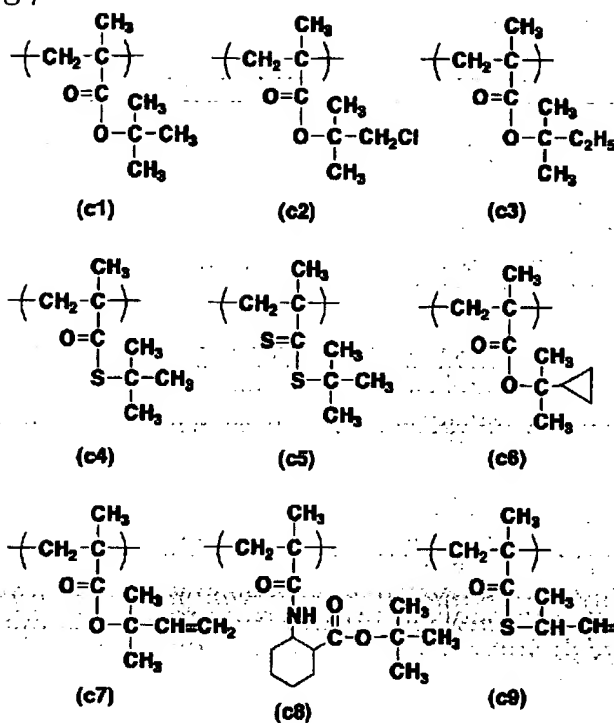
【0096】本発明に係わる樹脂中における上記一般式(VII)～(IX)で表される繰返し構造単位の含有量は、アルカリ現像性、基板密着性、更には耐ドライエッチング性等の性能により調整されるが、全繰返し単位に対して好ましくは5～50モル%、更に好ましくは10～40モル%の範囲で使用される。以下に一般式(VI)～(IX)で表される繰返し構造単位の具体例〔(c1)～(c30)〕を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0097】

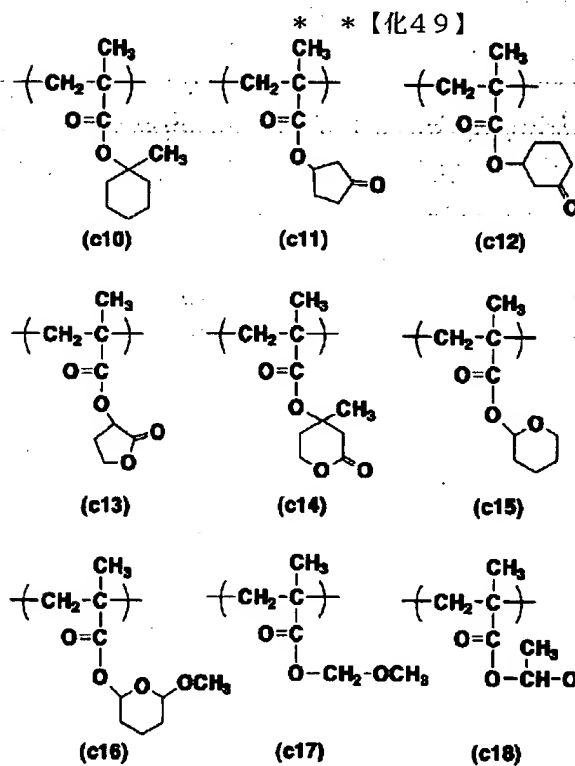
【化48】

87

88

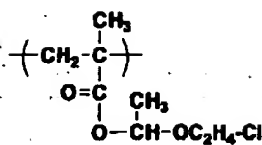


【0098】

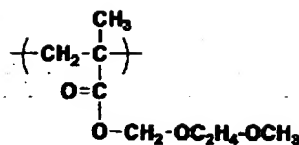


【0099】

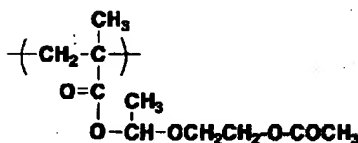
* * 【化50】



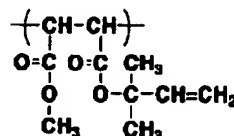
(c19)



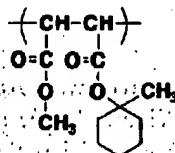
(c20)



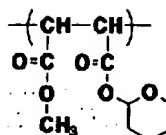
(c21)



(c22)



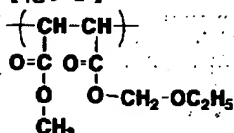
(c23)



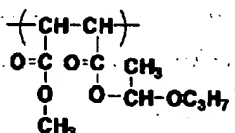
(c24)

【0100】

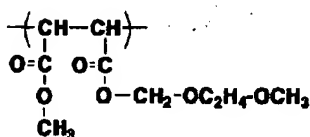
【化51】



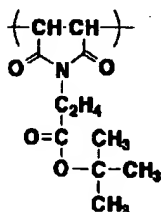
(c25)



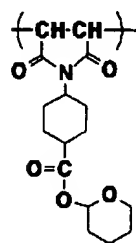
(c26)



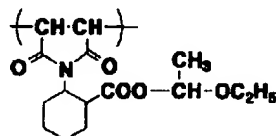
(c27)



(c28)



(c29)



(c30)

【0101】[4] 本発明における樹脂には、更にカルボキシル基を有する繰返し構造単位を含有することが好ましい。これにより、アルカリ現像性、基板への密着性が向上する。カルボキシル基を有する繰返し構造単位としては、一般式 (X) ~ (XII) で表される繰返し * 50

* 構造単位が好ましい。前記一般式 (X) ~ (XII) における R₁₉ ~ R₂₀、R₂₂ ~ R₂₄ のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。ハロアルキル基としては、好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子が置換した炭素数1~4個のアルキル基、例えばフルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、フルオロエチル基、クロロエチル基、ブロモエチル基等が挙げられる。

【0102】R₃₉ ~ R₄₁、R₄₄ のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基のような炭素数1~8個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。アルケニル基としては、好ましくは置換基を有していても良いビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基の様な炭素数2~6個のものが挙げられる。

【0103】X₁₀ ~ X₁₂、R₄₂、R₄₃、R₄₅ のアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1~8個のものが挙げられる。シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5~8個のものが挙げられる。

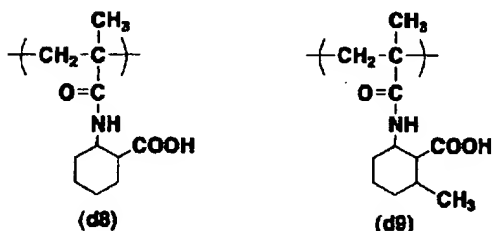
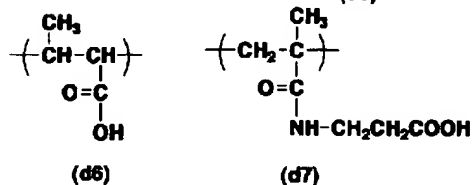
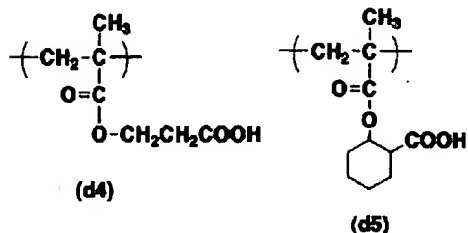
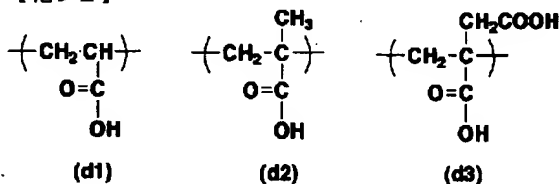
91

【0104】また上記の好ましい更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、 $R_7 \sim R_8$ 、 $R_{10} \sim R_{12}$ のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、アロポキシ基、ヒドロシアロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられる。

【0105】本発明に係わる樹脂中における上記一般式（X）～（XII）で表される繰り返し構造単位の含有量は、アルカリ現像性、基板密着性、更には感度等の性能により調整されるが、全繰り返し単位に対して好ましくは0～30モル%、更に好ましくは0～15モル%の範囲で使用される。以下に一般式（X）～（XII）で表される繰り返し構造単位の具体例〔（d1）～（d18）〕を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0106】

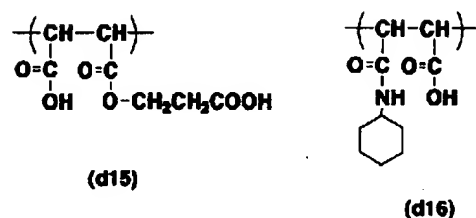
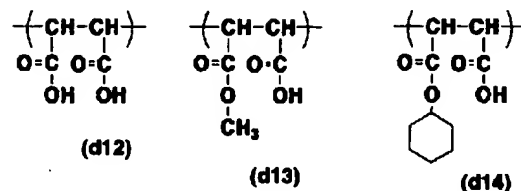
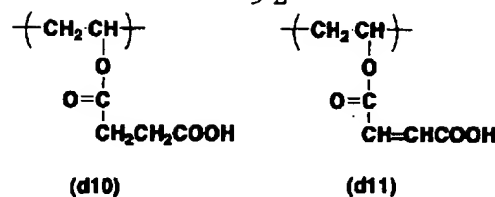
【化52】



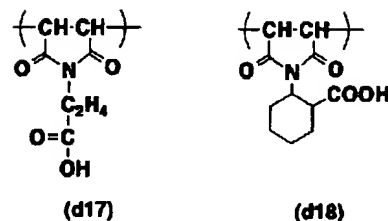
【0107】

【化53】

92



20



【0108】〔5〕前記繰り返し構造単位を有する本発明の樹脂

上述の各々の繰り返し単位を有する樹脂の形態としては、ランダム型、ブロック型、クシ型、スター型のいずれの形態でもよい。上述の光酸発生基、脂環式基、酸分解性基を有する各々の繰り返し構造単位を含有する本発明に係わる樹脂は、各構造に対応する不飽和モノマーのラジカル、カチオン、又はアニオン重合により合成される。更に詳しくは前記に示した好ましい組成に基づき各モノマーを配合し、適当な溶媒中、約10～40重量%のモノマー濃度にて重合触媒を添加し、必要に応じ加温して重合される。

【0109】本発明に係わる樹脂の分子量は、重量平均（ M_w ：ポリスチレン標準）で2,000以上、好ましくは3,000～1,000,000、より好ましくは5,000～200,000、更に好ましくは20,000～100,000の範囲であり、大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。また分散度（ M_w/M_n ）は、好ましくは1.0～5.0、より好ましくは1.0～3.0であり、小さい程、耐熱性、画像性能（パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等）が良好となる。

【0110】また本発明に係わる樹脂の性能を向上させ

る目的で、本発明の樹脂の220nm以下の透過性及び耐ドライエッチング性を著しく損なわない範囲で、更に他の重合性モノマーを共重合させても良い。その他の重合性モノマーの樹脂中の含有量としては、全繰返し単位に対して50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。使用することができるその他の共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸n-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、20 5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など）アリールアクリレート（例えばフェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレートなど）；

【0111】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル（アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい）メタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）；アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、n-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル

基、ベンジル基などがある。）、N-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N, N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、N, N-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基などがある。）、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、n-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、N-アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N, N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、N, N-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0112】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）、ビニルアリールエーテル（例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2, 4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど）；ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビ

ニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0113】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオール-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、ヒドロキシスチレン（例えば、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン、4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルスチレン、4-ヒドロキシ-3-メトキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシベンジル)スチレンなど）、カルボキシスチレン；クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど）；イタコン酸ジアルキル類（例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類（例えば、ジメチルマレレート、ジブチルマレレートなど）、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には前記本発明にかかわる繰り返し単位と共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0114】この中で、カルボキシスチレン、N-(カルボキシフェニル)アクリルアミド、N-(カルボキシフェニル)メタクリルアミド等のようなカルボキシル基を有するモノマー、ヒドロキシスチレン、N-(ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、ヒドロキシフェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート等のフェノール性水酸基を有するモノマー、マレイミド等、アルカリ溶解性を向上させるモノマーが共重成分として好ましい。本発明において、上記樹脂の組成物中の添加量とし

ては、全固形分に対して60~100重量%、好ましくは70~97重量%である。

【0115】[6]本発明に使用されるその他の成分本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含むことができる。本発明で使用される酸分解性溶解阻止化合物としては、例えば前記一般式(XIII)、(XIV)で示される酸分解性基を少なくとも1個有する分子量3,000以下の低分子化合物である。特に220nm以下の透過性を低下させない為、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)に記載されているコール酸誘導体の様な脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。本発明において、酸分解性溶解阻止化合物を使用する場合、その添加量は感光性組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として3~50重量%が好ましく、より好ましくは5~40重量%、更に好ましくは10~35重量%の範囲である。

【0116】本発明で使用する現像液に対する溶解促進性化合物としては、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は上記と同じ理由で脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。これら溶解促進性化合物の好ましい添加量は、本発明に係る樹脂に対して2~50重量%が好ましく、更に好ましくは5~30重量%である。50重量%を超えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0117】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用する化合物はこれらに限定されるものではない。

【0118】レゾルシン、フロログルシン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2,4,2',4'-ビフェニルテトラオール、4,4'-チオビス(1,3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4-(α-メチルベンジリデン)ビスフェノール、α,α',α''-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、

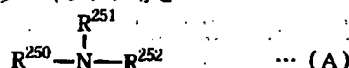
$\alpha, \alpha', \alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 2-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ($\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル))-キシレン等を*

*挙げることができる。

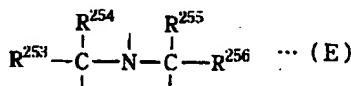
【0119】本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)~(E)の構造を挙げる事ができる。

【0120】

【化54】



ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアリル基または炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{254} と R^{255} は互いに結合して環を形成してもよい。



(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示す)

【0121】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のアリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、ア※50

※シル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジ

ン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0122】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0123】好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0124】露光による酸発生効率を向上させるため、さらに、下記に挙げるような光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ベリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9,10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノ、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ1, 2-ベンズアンスラキノ、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノ、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジメトキシカルボニルマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。また、これらの分光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0125】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用

する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、ヒルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0126】上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430, FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフロ-No. 75, No. 95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0127】上記感光性組成物を精密集積回路素子の製

101

造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0128】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0129】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0130】[合成例1(構造例(a1)の原料モノマーの合成)]トリフェニルスルホニウムCl塩の4.5%水溶液19.9g(0.030mol)をイオン交換水200mlに溶解した。この溶液に4-スチレンスルホン酸Na塩6.2g(0.030mol)のイオン交換水200ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。析出した粘調固体をデカントにて分離し、イオン交換水1Lにて水洗した。得られた粘調固体を真空下50℃にて乾燥した結果、ガラス状固体10.4gを得た。NMR測定により、この固体が本発明の構造例(a1)の原料モノマーであることを確認した。

【0131】[合成例2(構造例(a8)の原料モノマーの合成)]ジフェニルヨードニウムCl塩9.5g(0.030mol)をイオン交換水200mlに溶解した。この溶液に4-スチレンスルホン酸Na塩6.2g(0.030mol)のイオン交換水200ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。析出した粘調固体をデカントにて分離し、イオン交換水1Lにて水洗した。得られた粘調固体を真空下50℃にて乾燥した結果、ガラス状固体10.2gを得た。NMR測定により、この固体が本発明の構造例(a8)の原料モノマーであることを確認した。

102

【0132】[合成例3(構造例(a31)の原料モノマーの合成)]スチレンスルホニルクロリド10.1g(0.050mol)、ベンゼンスルフィン酸7.1g(0.050mol)をアセトン/DMF(5/1)180mlに溶解した。この溶液にトリエチルアミン/N,N-ジメチルアミノピリジン=4.6g/0.6g(0.045mol/0.005mol)のアセトン/DMF(5/1)30ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。更に攪拌を5時間続けた後、反応溶液をイオン交換水1.5Lに激しく攪拌しながら投入し、固体を析出させた。析出した固体を濾取、水洗した後、カラムクロマトグラフィー(充填剤:シリカゲル、溶離液:ヘキサン/酢酸エチル=4/1)にて精製し、淡黄色粉体6.2gを得た。NMR測定により、この粉体が本発明の構造例(a31)の原料モノマーであることを確認した。

【0133】[合成例4(構造例(a47)の原料モノマーの合成)]ヒドロキシアミンHCl塩7.0g(0.10mol)をピリジン75mlに溶解した。この溶液にテトラヒドロ無水フタル酸15.2g(0.10mol)を添加し、室温にて1時間攪拌した。その後更に無水酢酸10.2g(0.10mol)を添加し、80℃にて3時間、加熱攪拌した。反応液を水1L/濃塩酸60g中に投入し、固体を析出させた。析出した固体を濾取、水洗した後、エタノール/水により再結晶し、白色結晶9.5gを得た。NMR測定により、この結晶がN-ヒドロキシテトラヒドロフタルイミドであることを確認した。次にスチレンスルホニルクロリド10.1g(0.050mol)、N-ヒドロキシテトラヒドロフタルイミド8.4g(0.050mol)をアセトン/DMF(5/1)180mlに溶解した。この溶液にトリエチルアミン/N,N-ジメチルアミノピリジン=4.6g/0.6g(0.045mol/0.005mol)のアセトン/DMF(5/1)30ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。更に攪拌を5時間続けた後、反応溶液をイオン交換水1.5Lに激しく攪拌しながら投入し、固体を析出させた。析出した固体を濾取、水洗した後、カラムクロマトグラフィー(充填剤:シリカゲル、溶離液:ヘキサン/酢酸エチル=3/1)にて精製し、淡黄色粉体12.4gを得た。NMR測定により、この粉体が本発明の構造例(a47)の原料モノマーであることを確認した。

【0134】[合成例5(構造例(a76)の原料モノマーの合成)]スチレンスルホニルクロリド10.1g(0.050mol)、ベンゾイルアセトキシム8.2g(0.050mol)をアセトン/DMF(5/1)180mlに溶解した。この溶液にトリエチルアミン/N,N-ジメチルアミノピリジン=4.6g/0.6g(0.045mol/0.005mol)のアセトン/DMF(5/1)30ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。更に攪拌を5時間続けた後、反応溶液をイオン交換

水1.5Lに激しく攪拌しながら投入し、固体を析出させた。析出した固体を濾取、水洗した後、カラムクロマトグラフィー（充填剤：シリカゲル、溶離液：ヘキサン/酢酸エチル=3/1）にて精製し、淡黄色粉体9.9gを得た。NMR測定により、この粉体が本発明の構造例(a76)の原料モノマーであることを確認した。

【0135】[合成例6（構造例(a91)の原料モノマーの合成)] 3-クロロスルホニルプロピルメタクリレート11.3g(0.050モル)、2,4-ジニトロベンジルアルコール9.9g(0.050モル)をアセトン/DMF(5/1)180mlに溶解した。この溶液にN,N-ジメチルアミノピリジン6.6g(0.050モル)のDMF30ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。更に攪拌を5時間続けた後、反応溶液をイオン交換水1.5Lに激しく攪拌しながら投入し、固体を析出させた。析出した固体を濾取、水洗した後、カラムクロマトグラフィー（充填剤：シリカゲル、溶離液：ヘキサン/酢酸エチル=5/1）にて精製し、淡黄色粉体10.8gを得た。NMR測定により、この粉体が本発明の構造例(a91)の原料モノマーであることを確認した。

【0136】[合成例7（構造例(a165)の原料モノマーの合成)] 無水マレイン酸4.9g(0.050モル)をTHF120mlに溶解し、ピリジン11.9gを加えた後、2,4-ビストリクロロメチル-6-*p*-ヒドロキシフェニル-1,3,5-トリアジン20.4g(0.050モル)を添加し、5時間加熱還流させた。放冷後、反応溶液をイオン交換水1.5Lに激しく攪拌しながら投入し、固体を析出させた。析出した固体を濾取、水洗した後、カラムクロマトグラフィー（充填剤：シリカゲル、溶離液：ヘキサン/酢酸エチル=1/1）にて精製し、黄色粉体12.7gを得た。NMR測定により、この粉体が本発明の構造例(a165)の原料モノマーであることを確認した。

【0137】[合成例8（構造例(a178)の原料モノマーの合成)] ヒドロキシアミンHCl塩7.0g(0.10モル)をピリジン75mlに溶解した。この溶液に無水マレイン酸9.8g(0.10モル)を添加し、室温にて1時間攪拌した。その後更に無水酢酸10.2g(0.10モル)を添加し、80℃にて3時間、加熱攪拌した。反応液を氷水1L/濃塩酸60g中に投入し、固体を析出させた。析出した固体を濾取、水洗し、白色粉体5.9gを得た。NMR測定により、この結晶がN-ヒドロキシマレイミドであることを確認した。次にベンゼンスルホニルクロリド8.8g(0.050モル)とN-ヒドロキシマレイミド5.7g(0.050モル)をアセトン/DMF(5/1)150mlに溶解した。この溶液にトリエチルアミン/N,N-ジメチルアミノピリジン=4.6g/0.6g(0.045モル/0.005モル)のアセトン/DMF(5/1)30m

1溶液を、室温にて攪拌下添加した。更に攪拌を5時間続けた後、反応溶液をイオン交換水1.5Lに激しく攪拌しながら投入し、固体を析出させた。析出した固体を濾取、水洗した後、カラムクロマトグラフィー（充填剤：シリカゲル、溶離液：ヘキサン/酢酸エチル=4/1）にて精製し、淡黄色粉体8.7gを得た。NMR測定により、この粉体が本発明の構造例(a178)の原料モノマーであることを確認した。

【0138】[合成例9（構造例(b1)の原料モノマーの合成)] 無水メタクリル酸15.4g(0.10モル)、2-ヒドロキシ-ビシクロ[3.3.0]オクタン12.6g(0.10モル)をTHF200mlに溶解した。この溶液にN,N-ジメチルアミノピリジン12.3g(0.10モル)のDMF50ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。更に攪拌下、5時間加熱還流させた。放冷後、反応溶液をイオン交換水3Lに激しく攪拌しながら投入し、酢酸エチル300mlにて抽出した。酢酸エチル溶液を水洗し硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。カラムクロマトグラフィー（充填剤：シリカゲル、溶離液：ヘキサン/酢酸エチル=4/1）にて精製し、無色液体12.8gを得た。NMR測定により、この液体が本発明の構造例(b1)の原料モノマーであることを確認した。

【0139】[合成例10（構造例(b13)の原料モノマーの合成)] 合成例9の2-ヒドロキシ-ビシクロ[3.3.0]オクタンの代わりに、9-ヒドロキシ-ビシクロ[3.3.1]ノナン14.0g(0.10モル)を使用し、その他は合成例9と同様にして無色液体13.2gを得た。NMR測定により、この液体が本発明の構造例(b13)の原料モノマーであることを確認した。

【0140】[合成例11（構造例(b16)の原料モノマーの合成)] 合成例9の2-ヒドロキシ-ビシクロ[3.3.0]オクタンの代わりに、(+)-セドロール22.3g(0.10モル)を使用し、その他は合成例9と同様にして無色液体16.8gを得た。NMR測定により、この液体が本発明の構造例(b16)の原料モノマーであることを確認した。

【0141】[合成例12（構造例(b28)の原料モノマーの合成)] リソコール酸18.8g(0.050モル)、2-イソシアナトエチルメタクリレート7.8g(0.050モル)をジオキサン200mlに溶解し、触媒としてジラウリル酸ジブチル錫エステル0.1gを添加した後、90℃にて5時間加熱攪拌した。放冷後、反応溶液をイオン交換水3Lに激しく攪拌しながら投入し、粘調固体を析出させた。析出した粘調固体をデカントにより分離し水洗した後、カラムクロマトグラフィー（充填剤：シリカゲル、溶離液：酢酸エチル）にて精製し、白色粉体19.7gを得た。NMR測定により、この粉体が本発明の構造例(b28)の原料モノマーである

ことを確認した。

【0142】[合成例13(構造例(b36)の原料モノマーの合成)]無水マレイン酸9.8g(0.10モル)をTHF200mlに溶解し、ピリジン23.8gを加えた後、2-ヒドロキシ-2-メチルアダマンタン16.6g(0.10モル)を添加し、5時間加熱環流させた。放冷後、反応溶液をイオン交換水3Lに激しく攪拌しながら投入し、粘調固体を析出させた。析出した粘調固体をデカントにより分離し水洗した後、カラムクロマトグラフィー(充填剤:シリカゲル、溶離液:ヘキサン/酢酸エチル=1/1)にて精製し、白色粉体17.1gを得た。NMR測定により、この粉体が本発明の構造例(b36)の原料モノマーであることを確認した。

【0143】[合成例14(構造例(c7)の原料モノマーの合成)]無水メタクリル酸15.4g(0.10モル)、3-ヒドロキシ-3-ブテノール8.6g(0.10モル)をTHF200mlに溶解した。この溶液にN,N-ジメチルアミノピリジン12.3g(0.10モル)のDMF50ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。更に攪拌下、5時間加熱環流させた。放冷後、反応溶液をイオン交換水3Lに激しく攪拌しながら投入し、酢酸エチル300mlにて抽出した。酢酸エチル溶液を水洗し硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。減圧蒸留にて精製し、無色液体11.4gを得た。NMR測定により、この液体が本発明の構造例(c7)の原料モノマーであることを確認した。

【0144】[合成例15(構造例(c15)の原料モノマーの合成)]メタクリル酸17.2g(0.20モル)、ジヒドロピラン25.2g(0.30モル)をTHF200mlに溶解した。この溶液に触媒として2-エチルヘキシルリン酸エステル0.1gを添加し、50℃にて8時間加熱攪拌させた。トリエチルアミンにて触媒を中和した後、減圧蒸留にて精製し、無色液体26.5gを得た。NMR測定により、この液体が本発明の構造例(c15)の原料モノマーであることを確認した。

【0145】[合成例16(構造例(c18)の原料モノマーの合成)]合成例15のジヒドロピランの代わりに、エチルビニルエーテル21.6(0.30モル)を使用し、その他は合成例15と同様にして無色液体24.5gを得た。NMR測定により、この液体が本発明の構造例(c18)の原料モノマーであることを確認し

た。

【0146】[合成例17(構造例(c20)の原料モノマーの合成)]メタクリル酸17.2g(0.20モル)、2-メトキシエトキシメチルクロリド24.9g(0.20モル)をDMAc(N,N-ジメチルアセトアミド)200mlに溶解した。トリエチルアミン20.3gを添加し、90℃にて7時間加熱攪拌させた。放冷後、反応溶液をイオン交換水3Lに激しく攪拌しながら投入し、酢酸エチル300mlにて抽出した。酢酸エチル溶液を水洗し硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下濃縮した。カラムクロマトグラフィー(充填剤:シリカゲル、溶離液:ヘキサン/酢酸エチル=3/1)にて精製し、無色液体13.4gを得た。NMR測定により、この液体が本発明の構造例(c20)の原料モノマーであることを確認した。

【0147】[合成例18(構造例(a1)/(b13)/(c7)/(d2)から成る本発明の樹脂(p-1)の合成)]上記合成例にて得られた構造例(a1)/(b13)/(c7)の原料モノマーを各々1.34g(0.003モル)/10.4g(0.050モル)/4.62g(0.030モル)、更にメタクリル酸1.46g(0.017モル)を1-メトキシ-2-プロパノール60mlに溶解し、窒素気流及び攪拌下、70℃にて重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業(株)製;商品名V-65)100mgを添加した。反応開始2時間及び4時間後に同開始剤各々100mgを追加した。更に3時間反応後、90℃に昇温し攪拌を1時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水1Lに激しく攪拌しながら投入することにより、ポリマーを析出させた。得られたポリマーを減圧下、40℃にて乾燥し、本発明の樹脂(p-1)15.7gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均(Mw:ポリスチレン換算)で 34.8×10^3 (分散度(Mw/Mn)2.8)であった。

【0148】[合成例19~39(本発明の樹脂[(p-2)~(p-22)の合成)]以下合成例18と同様にして、下記表1に示す繰返し構造単位の原料モノマーを用い、本発明の樹脂を合成した。使用した構造単位、その原料モノマー仕込みモル比、及び生成した樹脂の重量平均分子量を合わせて表1に示す。

【0149】

【表1】

表1. 本発明の樹脂の合成

実施例	本発明の樹脂	使用した構造単位 (モル%比)	重量平均分子量 (分散度)
19	(p-2)	(a1)/(b5)/(c1)/(d2) (3/50/30/17)	38.6×10^3 (2.6)
20	(p-3)	(a3)/(b8)/(c2)/(d2) (3/60/25/12)	42.7×10^3 (2.5)
21	(p-4)	(a14)/(b12)/(c7) (5/55/40)	32.5×10^3 (2.1)
22	(p-5)	(a17)/(b15)/(c12)/(d8) (3/55/30/12)	45.6×10^3 (2.9)
23	(p-6)	(a31)/(b15)/(c15)/(d14) (3/55/30/12)	41.8×10^3 (3.0)
24	(p-7)	(a35)/(b16)/(c7)/(d3) (3/55/32/10)	43.9×10^3 (2.7)
25	(p-8)	(a37)/(b18)/(c26)/(d18) (2/50/30/18)	37.2×10^3 (2.8)
26	(p-9)	(a44)/(b18)/(c18)/(d2) (3/50/30/17)	33.6×10^3 (2.3)
27	(p-10)	(a47)/(b22)/(c10) (3/55/42)	34.6×10^3 (2.0)
28	(p-11)	(a55)/(b23)/(c17)/(d6) (5/50/30/15)	29.4×10^3 (3.0)
29	(p-12)	(a62)/(b13)/(c6)/(d14) (3/60/30/17)	31.5×10^3 (2.6)
30	(p-13)	(a68)/(b27)/(c14)/(d3) (3/55/32/10)	44.6×10^3 (2.7)
31	(p-14)	(a76)/(b27)/(c18)/(d15) (3/55/32/10)	42.7×10^3 (2.6)
32	(p-15)	(a86)/(b28)/(c10) (3/60/37)	35.6×10^3 (2.2)
33	(p-16)	(a91)/(b32)/(c12) (3/60/37)	29.6×10^3 (2.1)
34	(p-17)	(a97)/(b36)/(c14) (3/60/37)	32.8×10^3 (2.4)
35	(p-18)	(a114)/(b26)/(c15)/(d3) (3/55/32/10)	28.4×10^3 (2.6)
36	(p-19)	(a133)/(b22)/(c7) (3/55/42)	31.7×10^3 (2.5)
37	(p-20)	(a180)/(b38)/(c1) (3/60/37)	37.9×10^3 (2.3)
38	(p-21)	(a184)/(b39)/(c6) (3/60/37)	38.3×10^3 (2.4)
39	(p-22)	(a3)/シクロヘキシルメタクリレート/(c2)/(d2) (3/60/25/12)	41.8×10^3 (2.7)

【0150】〔実施例1（光学濃度の測定）〕上記合成例で得られた本発明の樹脂1.0gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート4.5gに溶解し、0.2 μ mのテフロンフィルターにより濾過した。スピコーターにて石英ガラス基板上に均一に塗布し、100℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、1 μ mのレジスト膜を形成させた。得られた膜の光学吸収を紫外線分光光度計にて測定したところ、193nmの光学濃度は表2に示す通りであった。

【0151】

【表2】

表2. 本発明の樹脂の光学濃度測定結果

本発明の樹脂	193nmの光学濃度 (μ m)
(p-1)	0.54
(p-3)	0.45
(p-4)	0.42
(p-7)	0.51
(p-10)	0.47
(p-11)	0.32
(p-12)	0.53
(p-15)	0.55
(p-17)	0.49
(p-18)	0.57
(p-20)	0.30
(p-21)	0.34
ポリ(ヒドロキシステレン) (比較例)	1.5以上

【0152】表2の結果から、本発明の樹脂の光学濃度測定値は比較例のポリ(ヒドロキシステレン)の値より

小さく、193nm光に対し十分な透過性を有することが判る。

【0153】〔実施例2（耐ドライエッチング性の測定）〕上記合剤で得られた本発明の樹脂1.0gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート4.5gに溶解し、0.2μmのテフロンフィルターにより濾過した。スピンコーターにてシリコン基板上に均一に塗布し、100℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.7μmのレジスト膜を形成させた。得られた膜をULVAC製リアクティブイオンエッチング装置（CSE-1110）を用いて、CF₄/O₂（8/2）のガスに対するエッチング速度を測定したところ、表3に示す通りであった（エッチング条件：Power=500W、Pressure=4.6Pa、Gas Flow Rate=10sccm）。

【0154】

【表3】

表3. 本発明の樹脂の耐ドライエッチング速度測定結果

本発明の樹脂	エッチング速度 (Å/min)
(p-1)	780
(p-2)	770
(p-5)	720
(p-7)	740
(p-8)	680
(p-10)	690
(p-11)	810
(p-13)	690
(p-15)	750
(p-16)	700
(p-18)	680
(p-20)	710
(p-21)	700
(p-22)	940
ポリ（メチルメタクリレート） （比較例）	1250

【0155】表3の結果から、本発明の樹脂のエッチング速度は比較例のポリ（メチルメタクリレート）の値より小さく、十分な耐ドライエッチング性を有することが判る。

〔実施例3（画像評価1）〕上記合剤で得られた本発明の樹脂1.0gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート4.5gに溶解し、0.2μmのテフロンフィルターにより濾過した。スピンコーターにてヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、100℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.4μmのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、KrFエキシマーレーザーステッパー（NA=0.42；248nm）を使用してパターン露光し、露光後直ぐに110℃で60秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃下60秒間浸漬現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。この結果、表4に示した感度、解像度にて、レジスト膜の露光部のみが溶解除去された良好なポジ型のパターンを形成した。ここで、感度は、0.35μmのマスクパターンを再現する露光量をもって定義した。解像度は、0.35μmのマスクパターンを再現する露光量での限界解像力をもって定義した。

【0156】

【表4】

111

112

表4. 本発明の樹脂を使用したレジスト膜の感度、解像度及びパターンの形状 -1-

使用した本発明の樹脂	感度 (mJ/cm^2)	解像度 (μm)	パターンの形状
(p-1)	30	0.30	良好
(p-2)	32	0.30	良好
(p-4)	28	0.28	良好
(p-5)	26	0.28	良好
(p-6)	39	0.30	良好
(p-7)	37	0.28	良好
(p-9)	33	0.30	良好
(p-10)	35	0.30	良好
(p-13)	32	0.28	良好
(p-15)	28	0.30	良好
(p-17)	30	0.28	良好
(p-20)	24	0.28	良好
樹脂 (ps) / 酸発生剤 (az) (比較例) *1)	59	0.35	T-top形状

*1)レジスト液の室温経時(3日)で一部固体の析出(酸発生剤)発生。

【0157】(比較例)

20

樹脂(PZ):

(b5) / (c1) / (d2) = 53 / 30 / 17 (モル比)

重量平均分子量(分散度) = 42.5×10^3 (2.9)

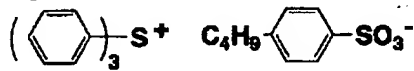
0.95g

下記構造の酸発生剤(az):

0.05g

【0158】

【化55】



(az)

【0159】表4の結果から、本発明の樹脂を使用したレジストは、比較例の樹脂(酸発生基を有する繰り返し構造単位を含まない樹脂)と酸発生剤との組み合わせ系からなるレジストよりも感度、解像度が良好である。また樹脂と酸発生剤の相溶性の問題がない為、酸発生剤の析出がなく、雰囲気の影響を受け難い為、パターン形状が良好であることが判る。

*

*【0160】〔実施例4(画像評価2)〕実施例3で得られた0.4 μm のレジスト膜上に、石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密着させ、ArFエキシマレーザ光(193nm)を照射した。露光後直ぐに110℃で60秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシサイド水溶液で23℃下60秒間浸漬現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。この結果、表5に示した感度、解像度にて、レジスト膜の露光部のみが溶解除去された良好なポジ型のパターンを形成した。ここで、感度、解像度の評価は前記と同様である。

【0161】

【表5】

表5. 本発明の樹脂を使用したレジスト膜の感度、解像度及びパターンの形状 - 2 -

使用した本発明の樹脂	感度 (mJ/cm^2)	解像度 (μm)	パターンの形状
(p-1)	4.1	0.25	良好
(p-2)	4.3	0.25	良好
(p-4)	3.7	0.25	良好
(p-5)	3.8	0.25	良好
(p-6)	4.5	0.25	良好
(p-7)	4.2	0.25	良好
(p-9)	4.3	0.25	良好
(p-10)	3.9	0.25	良好
(p-13)	4.4	0.25	良好
(p-15)	4.5	0.25	良好
(p-17)	3.6	0.25	良好
(p-20)	3.5	0.25	良好

【0162】表5の結果から、本発明の樹脂を使用したレジストは、ArFエキシマーレーザー光に対しても良好な感度、解像度を示し、ポジ型の良好なパターンを形成することが判る。

【0163】

【発明の効果】以上に示したことから明らかな様に、本発明の樹脂を使用したレジストは、250nm以下の遠*

*紫外光に対し高い透過性を有し、且つ耐ドライエッチング性が良好である。また250nm以下、更には220nm以下の遠紫外光（特にArFエキシマーレーザー光）を露光光源とする場合、高感度、高解像度、且つ良好なパターンプロファイルを示し、半導体素子製造に必要な微細パターンの形成に有効に用いることが可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H01L 21/027

識別記号

FI

H01L 21/30

502R